



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 26 241 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 26 241.4
㉔ Anmeldetag: 20. 6. 97
㉕ Offenlegungstag: 24. 12. 98

㉙ Int. Cl.⁶:
C 07 B 33/00
C 02 F 1/72
C 12 P 1/00
C 10 G 1/06
D 06 L 3/02
D 21 C 5/02
C 02 F 1/72
// C07C 239/00,
251/00,291/02,243/24,
233/90,49/76,49/587,
43/164,39/00,65/05,
309/09

DE 197 26 241 A 1

㉙ Anmelder:
Call, Krimhild, 52531 Übach-Palenberg, DE

㉚ Vertreter:
Schulte, I., 52531 Übach-Palenberg

㉙ Erfinder:
Call, Hans-Peter, Dr., 52531 Übach-Palenberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ㉙ Erweitertes enzymatisches Multikomponentensystem zur Behandlung von Abwässern, zur Herstellung von Holzverbundstoffen, zum Deinken von Altpapier, Colour stripping von Altpapier, zum Einsatz als Oxidationssystem bei der organischen Synthese und zum Einsatz bei der Kohleverflüssigung
- ㉙ Erweitertes Multikomponentensystem zur Verwendung beim Einsatz a) zur Behandlung von v. a. Holzstoffabwässern der Papierindustrie und b) Abwässer anderer Industriezweige, beim Einsatz bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen, beim Einsatz als enzymatisches Deinksystem und Farbstoffentfärbesystem (Bleichsystem/"colour stripping"-System) von Altpapier, beim Einsatz als Oxidationssystem bei der organischen Synthese und beim Einsatz bei der Kohleverflüssigung enthaltend:
- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
c) ggf. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
d) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione(Urazole),
e) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine,
f) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe,
g) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenoether und/oder Olefine(Alkene),
h) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der oben ...

DE 197 26 241 A 1

Aus einer Reihe von Patentanmeldungen WO 94/29519, WO 96/18770, PCT/EP/94/01967 PCT/EP/96/02658 DE 197 19 857.0, DE 197 19 898.8 und DE 197 19 838.4 ist die erfolgreiche Anwendung von Oxidoreduktase/Mediator-
 5 torsystemen bekannt, wobei Mediatoren eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten.

Die in diesen Patentanmeldungen beschriebenen Verfahren beschreiben den Einsatz dieser Oxidoreduktase/Mediator-
 10 systeme beim Abbau, Verändern von Lignin z. B. bei der Bleiche von Zellstoff und Holzstoffen, beim Einsatz als Bleichsystem in Waschmitteln und beim Einsatz in der Bleiche/Entfärbung von Textilien.

WO 97/06244 beschreibt den Einsatz von Oxidoreduktasen mit Mediatoren, des Nitosotyps (NO), die tautomere Oximformen bilden können, die im Prinzip allerdings unter die oben beschriebenen Patente fallen. Es konnte nun völlig
 15 überraschend gefunden werden, daß mit diesen oder ähnlichen Systemen eine oxidative Polymerisation von Lignin und/oder ligninähnlichen Stoffen beim Einsatz bei der oxidativen Behandlung von Abwässern aller Art, wie Abwässern aus der Holzstoffherstellung (Holzschliff, Refinerstoff), aus der Zellstoffindustrie und farbstoffbelasteten Abwässern, z. B. der Textilindustrie möglich ist, wobei bei den meisten dieser Abwässer neben Entfärbung und Aufoxidierung und damit "Zerstörung" umweltbelastender Stoffe, die Aufpolymerisierung von Ligninstoffen die bevorzugte Anwendung ist, damit verbunden die starke Vergrößerung der Moleküle, die leichtere und wesentlich kostengünstigere Ausfällung dieser
 20 Polymerisate und damit Eliminierung aus der CSB-Bilanz.

Ebenfalls konnte diese oxidative Polymerisation von Lignin und/oder ligninähnlichen Stoffen überraschenderweise beim Einsatz bei der Herstellung von Holzverbundstoffen (Binder- und/oder Kleberherstellung durch oxidative Polymerisation der vorhandenen Polyphenylpropankörper) bestätigt werden.

Darüberhinaus konnte ebenso überraschenderweise eine Druckfarbenablösung beim Deinkprozeß (wahrscheinlich
 25 durch Quellung der ligninhaltigen Altpapierfasern verursacht) und eine Verbesserung der Bleichbarkeit von gefärbtem Altpapier (colour stripping) nachgewiesen werden.

Ebenso wurde überraschenderweise Kohleverflüssigungseigenschaften bei der Behandlung von Braun- oder Steinkohle, gefunden.

Daneben wurde ebenfalls überraschenderweise eine hohe und selektive Oxidationskraft beim Einsatz als "Oxidations-
 30 mittel" in der organischen Synthese bewiesen.

Dabei konnten die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile der enzymatischen Systeme zur Polymerisation von Lignin (Einsatz: Abwasser, Einsatz: Holzverbundstoffe) oder auch Entfärbung von Lignin und/oder Farbstoffen (Abwässer), die mit Laccasen oder anderen lignolytischen Enzymen wie Ligninperoxidasen und/oder Manganperoxidasen aber auch anderen Peroxidasen aber ohne Mediatoren arbeiten, überwunden werden (Lit.: WO 94/01488; WO
 35 93/23477; DE 30 37 992; P. Ollikka et al., Appl. Env. Microb., 1993, 4010-4016; K. Forss et al.; Paper and Timber, 10, 1989, 1108-1112).

Diese liegen v.a. in der nicht für eine technische Umsetzung ausreichenden Performance, langen Reaktionszeiten, hohen Enzymdosagen und zu hohen Kosten (neben schwieriger Herstellbarkeit, da zu geringe Ausbeuten, v.a. z. B. beim Einsatz von Ligninperoxidase und/oder Manganperoxidase). Dies gilt auch für die in WO 97/06244 beschriebenen Systeme im für die vorliegenden Anmeldung relevanten Bereich der Abwasserentfärbung, wo eine erheblich gesteigerte Performance mit nicht Nitroverbindungen bzw. mit solchen Verbindungen, die keine Tautomerie zwischen NO- und Oximstruktur zeigen erreicht wird.

Die aus dem Stand der Technik bekannten enzymatischen Systeme zum Deinken, die v.a. mit Hydrolasen wie Cellulasen, Hemicellulasen, Pektinasen und Lipasen arbeiten, aber auch Oxidoreduktasesysteme (WO 91/14820; WO
 45 92/20857) zeigen im Gegensatz zu den erfindungsmäßigen Systemen im Vergleich zu den üblichen chemischen Systemen erhebliche Nachteile v.a. in der Weißperformance.

Die aus dem Stand der Technik bekannten oxidativen enzymatischen Systeme zum Einsatz in der organischen Synthese, die mit einer Vielzahl von oxidativen Enzymen u. a. auch mit Laccase/Mediatorssystemen arbeiten, zeigen zwar mit dem benutzten Mediator ABTS (ABTS: 2,2'-Azino-bis-(3-ethyl-benzothiazolin-6-sulfonsäure) eine gute Selektivität und gute Ausbeuten (bei den veröffentlichten Reaktionen); allerdings machen die Nachteile von ABTS (unwirtschaftlich hoher Preis) dieses System kommerziell uninteressant.

(Lit.: A. Potthast et al.; J. Org. Chem., 1995, 60, 4320-4321; T. Rosenau et al.; Synthetic communications, 26, 1996 (2), 315-320).

Für die in WO 94/29519 und WO 96/18770 enzymatischen Laccase/Mediatorssysteme zur Kohleverflüssigung gelten die für den Einsatz von HOBt bekannten Nachteile wie ebenfalls relativ hoher Preis, Zerstörung der eingesetzten Enzyme, relativ langsame Reaktion und schlechte Abbaubarkeit des entstehenden Benzotriazols, die die erfindungsmäßigen Systeme nicht zeigen.

Die in der Literatur beschriebenen in vivo Systeme mit Weißfäulepilzen sind ökonomisch (Kosten, Zeit etc.) und performancemäßig technisch nicht umsetzbar.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein sehr selektives Oxidations- bzw. Bleichsystem für den Einsatz zur oxidativen Behandlung von Abwässern aller Art, den Einsatz bei der Herstellung von Holzverbundstoffen, für den Einsatz als enzymatisches Deinksystem, für das "colour stripping", für den Einsatz als oxidatives Agens bei der organischen Synthese, für den Einsatz bei der Kohleverflüssigung, welches viele der Nachteile von rein chemischen Systemen (z. B. Umweltprobleme) oder enzymatischen Systemen (oft zu geringe Performance und hohe Kosten) nicht aufweist.

65 Diese Aufgabe wird nun durch ein erweitertes enzymatisches Multikomponentensystem gelöst, enthaltend:

- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
- b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,

- c) ggf. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
- d) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole),
- e) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine,
- f) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe,
- g) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenoether und/oder Olefine(Alkene),
- h) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der oben genannten Mediatoren des NO-, NOH-, HRN-OH-Typs, der Hydrazide, Urazole, Hydantoine, Oxokohlenstoffe oder kationradikalbildende Substanzen des Phenothiazintyps, des Phenoxazintyps oder des (R=N-N=R)-Typs (z. B. ABTS) oder von arylsubstituierten Alkoholen (Nichtphenole) wie z. B. Veratrylalkohol, oder Phenolabkömmlinge wie p-Hydroxycinnamicacid, 2,4-Dichlorphenol, p-Hydroxybenzol-Sulfonat, Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxy-benzaldehyd), p-Hydroxybenzoesäure, 5-Amino-2-Hydroxy-benzoesäure (5-Aminosalycilsäure) oder Radikalkationverbindungen nach "Wurster" (Lit.: Angewandte Chemie, 91, 1979, S. 982-997; Chem. Unserer Zeit, 12, 1978, S. 89-98; Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995) oder Radikalanionen,
- i) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten NO-/NOH-/NNH-OH-Mediatoren.

Es wurde ebenfalls völlig überraschend gefunden, daß durch den Zusatz von geringen Mengen von anderen Mediatoren (als Comediators) – neben den bereits in PCT/EP 94/04965 und PCT/EP 96/02658 genannten Comediators, die zum erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem zugegeben werden können – zu den jeweiligen bereits im erfindungsgemäßen Multikomponentenbleichsystem vorhandenen Mediatoren, nämlich Comediators des NO-/NOH-HRN-OH-Typs oder des Amidtyps wie z. B. Hydrazide, Urazole oder des Imidtyps wie z. B. Hydantoine oder Verbindungen des Oxokohlenstofftyp oder von geringen Mengen von mit den entsprechenden Enzymen generierten Kationradikalen aus z. B. ABTS-ähnlichen Substanzen der allgemeinen Formel $R=N-N=R$, wobei N \rightarrow Stickstoff bedeutet und R \rightarrow Reste bedeuten, aus Phenothiazinabkömmlingen, aus Phenoxazinabkömmlingen oder von nichtphenolischen arylsubstituierten Alkoholen (Methoxyalkoholen), wie z. B. Veratrylalkohol oder phenolischen radikalbildenden Substanzen, "Wurster"-Radikalkationen, Radikalanionen (siehe oben) oder Kombinationen von allen genannten Comediators eine erhebliche Steigerung der Wirkung bei der Polymerisation von Lignin (Abwasser, Holzverbundstoffe), bei der Druckfarbenablösung (Deinken), bei der Bleiche von gefärbtem Altpapier (colour stripping), bei der Oxidation organischer Verbindungen (Organische Synthese) und beim Abbau von ligninähnlichen Strukturen (Kohleerflüssigung) erreicht wird.

Es ist ebenso überraschend, daß bei Zusatz der genannten Comediators zu den erwähnten Mediatoren ggf. zusammen mit den freien Aminen der jeweiligen Mediatoren und Oxidationskatalysatoren (v.a. Oxidoreduktasen) mit den entsprechenden Oxidationsmitteln zum einen die Wirkung (z. B. Oxidation/Abbau; Oxidation/Bleiche; Oxidation/Polymerisation) des erfindungsgemäßen Multikomponentensystems erheblich verbessert und zum anderen der Mediatorverbrauch verringert werden kann.

Hierbei können erfindungsgemäß sowohl ein als auch mehrere der genannten Mediatoren und Comediators zum Einsatz kommen. Bevorzugt ist die Verwendung eines Mediators und eines Comediators. Denkbar ist auch das Arbeiten mit einem Mediator und zwei oder mehr Comediators. Umgekehrt ist es auch möglich, zwei oder mehr Mediatoren mit einem Comediator zu verwenden, wobei es aber für die wesentlich verbesserte Performance im Vergleich zu dem in der Anmeldung PCT/EP 94/04965 oder PCT/EP 96/02658 offenbarten Mehrkomponentensystems unabdingbare Voraussetzung ist, daß das Mediator/Comediator-Verhältnis 5000 : 1 bis 5 : 1 besonders bevorzugt 500 : 1 bis 5 : 1 beträgt, während das Verhältnis beim gleichzeitigen Einsatz von mehreren Mediatoren und Comediators innerhalb dieser Mediator- bzw. Comediatorskonzentrationen von den jeweiligen Kombinationen abhängt.

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen erweiterten Mehrkomponentensystems näher beschrieben:

Oxidationskatalysatoren

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem wenigstens einen Oxidationskatalysator. Als Oxidationskatalysatoren werden bevorzugt Enzyme eingesetzt. Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen. Ebenso können die Enzyme von Wildtypstämmen oder von genetisch veränderten Wirtsstämmen stammen.

Zu den besonders bevorzugten Enzymen gehören die Laccasen und die Peroxidasen, wobei die Peroxidasen wegen ihres z. T. wesentlich weiter in das alkalische Milieu hineinreichende pH-Wirkoptimums erhebliche Vorteile bei der generellen Anwendung in der Bleiche und anderen Anwendungen aufweisen. Als Enzyme können im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1. bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden benannten Klassen eingesetzt: Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren NAD^+ oder $NADP^+$ (Subklasse. 1.1.1.), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff (O_2) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99). Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3 mit Sauerstoff als Akzeptor, insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose: oxigen-1-oxidoreduktase (Cellobiose oxidase) (1.1.3.25), Cellobiose:quinone-1-oxidoreduktase (1.1.5.1), Cellobiose dehydrogenase (1.1.99.18).

Weiterhin einsetzbar sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können NAD^+ , NADP^+ (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein. Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

Ebenfalls verwendbar sind Enzyme der Klasse 1.3. In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.3.1), Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99). Hier sind ebenfalls die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinonen etc. als Akzeptor besonders bevorzugt. Insbesondere ist bevorzugt die Bilirubin Oxidase (1.3.3.5).

Auch lassen sich Enzyme der Klasse 1.4 einsetzen, die auf CH-NH_2 -Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99). Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Verwendbar sind ferner Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH-NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99). Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (O_2) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

Zum Einsatz kommen können auch Enzyme der Klasse 1.6., die auf NADH oder NADPH wirken. Die Akzeptoren sind hier NADP (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO_2 -Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99). Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

Einsetzbar sind darüberhinaus Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO_2 -Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff (O_2) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben. Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Verwendet werden können ebenfalls Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD^+ , NADP^+ (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (O_2) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben. Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O_2) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin einsetzbar sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O_2) (1.9.3), NO_2 -Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben. Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

Ferner kommen Enzyme der Klasse 1.12 in Betracht, die auf Wasserstoff als Donor wirken. Die Akzeptoren sind NAD^+ oder NADP^+ (1.12.1) oder andere (1.12.99).

Zu den einsetzbaren Enzymen zählen auch diejenigen der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen/Lipoxygenasen).

Außerdem einsetzbar sind Enzyme der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken.

Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.11).

Verwendet werden können zudem Enzyme der Klasse 1.16. Als Akzeptoren wirken NAD^+ oder NADP^+ (1.16.1) oder Sauerstoff (O_2) (1.16.3). Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferrioxidase, z. B. Ceruloplasmin).

Weiterhin zu nennen sind diejenigen Enzyme, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf CH_2 -Gruppen, die zu -CHOH- oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

Zu den ganz besonders bevorzugten Enzymen zählen diejenigen der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandte Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD^+ , NADP^+ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99). Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor besonders bevorzugt.

Von den Enzymen dieser Klasse sind insbesondere die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11, die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen. Ganz besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), Peroxidase (1.11.1.6), Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), Chlorid Peroxidase (1.11.1.10), L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), Mangan Peroxidase (1.11.1.13), Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin Peroxidase) (1.11.1.14).

Die genannten Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen.

Insbesondere zur Produktion der bevorzugten Enzyme der Gruppe 1.11.1, vor allem aber aus der Gruppe 1.10.3, insbesondere zur Produktion der Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie *Pleurotus*, *Phlebia* und *Trametes* verwendet.

Oxidationsmittel

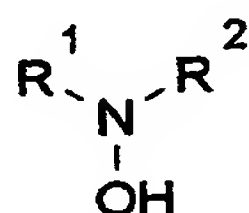
Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff Ozon, Peroxidverbindungen wie H_2O_2 , organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxidbenzoesäure, Perchlorsäure, Perveressigsäure, Perborate, Percarbonate, Persulfate oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH-Radikal, OOH-

Radikal, OH⁺-Radikal, Superoxid (O₂⁻), Dioxygenyl-Kation (O₂⁺), Singulett-Sauerstoff, Ozonid (O₃⁻), Dioxirane, Dioxitane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

Mediatoren

Das erfindungsgemäße Multikomponentensystem enthält als Mediator (Komponente c) vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi- oder D-Dioxi-Funktion und/oder eine der im folgenden genannten Verbindungen der Formeln I, II, III, IV oder V enthält, wobei die Verbindungen der Formeln II, III, IV und V bevorzugt, die Verbindungen der Formeln III, IV und V besonders bevorzugt und Verbindungen der Formeln IV und V insbesondere bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind z. B. Hydroxylamine. (Offenkettig oder cyclisch, aliphatisch oder aromatisch, heterocyclisch) der allgemeinen Formel



(I)

Die Substituenten R¹ und R², die gleich oder ungleich sein können, stellen unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen dar: Wasserstoff-, C₁-C₁₂-alkyl-, carbonyl-C₁-C₅-alkyl-, phenyl-, aryl-, deren C₁-C₁₂-alkyl-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen, die unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R³ substituiert sein können.

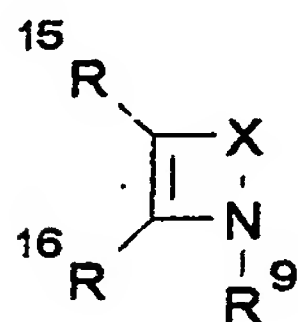
Der Rest R³ kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R³ können unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, C₁-C₃-alkyl-, C₁-C₃-alkoxy- substituiert sein.

Die Reste R¹ und R² können gemeinsam eine Gruppe -B- bilden. -B- stellt dabei eine der folgenden Gruppen dar: (-CHR⁴)_n, (CR⁴=CH)_m. n stellt eine ganze Zahl von 1 bis 6 und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 dar.

R⁴ ist ein Substituent, der wie R³ definiert ist.

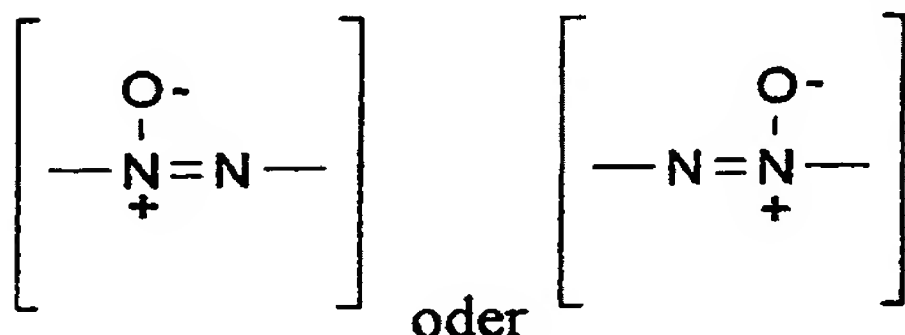
Beispiele für einsetzbare Hydroxylamine sind: N,N-Dipropylhydroxylamin, N,N-Diisopropylhydroxylamin, N-Hydroxypyrrolidin, N-Hydroxypiperidin, N-Hydroxyhexahydroazepin, N,N-Dibenzylhydroxylamin, Phenylhydroxylamin, 3-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure, 2-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure, N-Sulfomethylhydroxylamin.

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind:



(II)

X steht für eine der folgenden Gruppen: (-N=N-), (-N=CR¹⁰)_p, (CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²)_p,



wobei p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R⁹ bis R¹², R¹⁵ und R¹⁶ können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, sulfono-, Ester und Salze davon, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁹ bis R¹², R¹⁵ und R¹⁶ können unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy-, C₁-C₃-alkyl-, C₁-C₃-alkoxy- substituiert sein. Die Reste R¹⁵ und R¹⁶ können eine gemeinsame Gruppe -G- bilden. -G- repräsentiert dabei eine der folgenden Gruppen: (-CR⁵=CR⁶-CR⁷=CR⁸-) oder (-CR⁸=CR⁷-CR⁶=CR⁵-).

Die Reste R⁵ bis R⁸ können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen dar-

stellen: Wasserstoff-, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, sulfono-, Ester und Salze davon, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ können unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, C₁-C₃-alkyl-, C₁-C₃-alkoxy- substituiert sein.

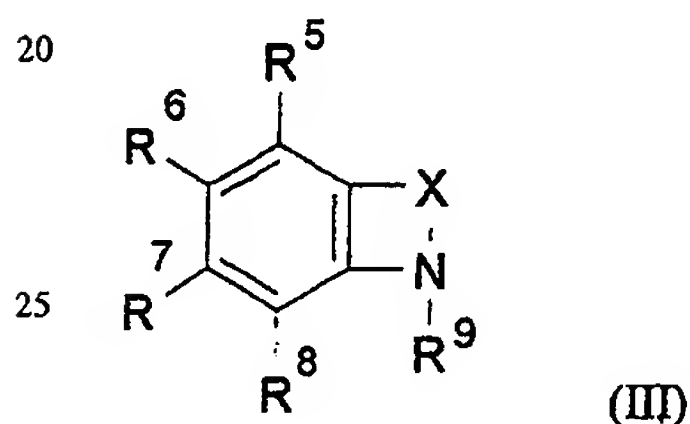
Die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ können unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹⁸ substituiert sein.

Der Rest R¹⁸ kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ können unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein.

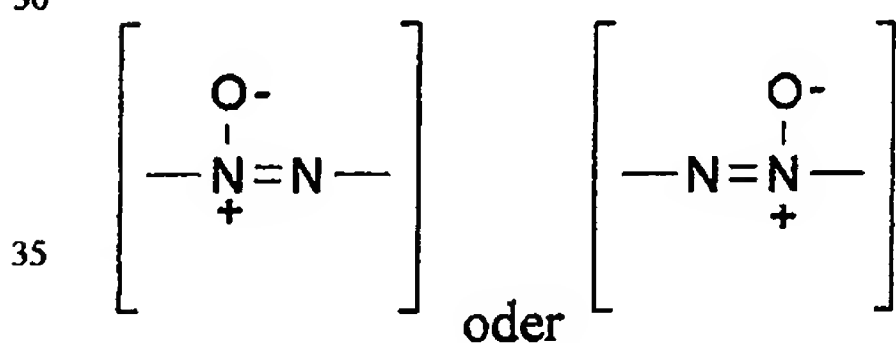
Der Rest R¹⁹ kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-.

Beispiele für die vorgenannten Verbindungen sind 1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure, 1-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid, 5-Chlor-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid, 5-Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid, 4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1H-1,2,3-triazol, 4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid, 2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid, 1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-chlor-1H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-brom-1H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-methoxy-1H-1,2,3-triazol-3-oxid.

Verbindungen der allgemeinen Formel III sind:



X steht für eine der folgenden Gruppen: (-N=N-), (-N=CR¹⁰)_p, (CR¹⁰=N)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p,



wobei p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R⁵ bis R¹² können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, sulfono-, sowie Salze und Ester davon, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹² können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit hydroxy-, C₁-C₃-alkyl-, C₁-C₃-alkoxy- substituiert sein. Die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl-C₁-C₆-alkyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹² können unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R¹³ substituiert sein.

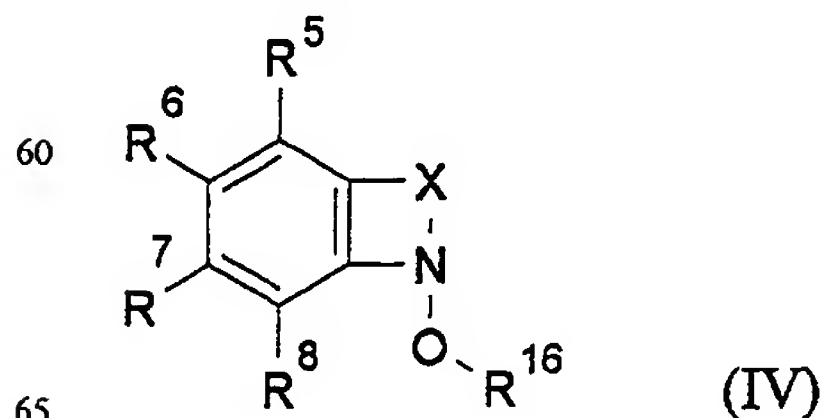
Der Rest R¹³ kann eine der folgenden Gruppen darstellen:

Wasserstoff-, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, sulfono-, sulfeno-, sulfino-, sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R¹³ können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R¹⁴ substituiert sein.

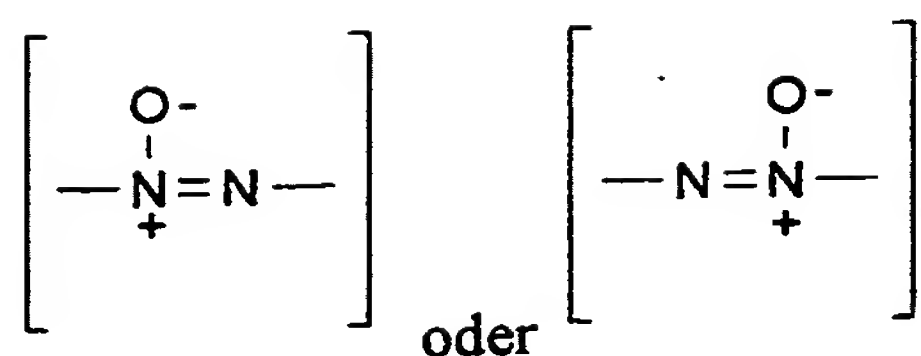
Der Rest R¹⁴ kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-.

Beispiele sind 1-Hydroxy-benzimidazole, wie 1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure, 1-Hydroxybenzimidazol, 2-Methyl-1-hydroxy-benzimidazol, 2-Phenyl-1-hydroxy-benzimidazol, und 1-Hydroxyindole, wie z. B. 2-Phenyl-1-hydroxyindol.

Substanzen der allgemeinen Formel IV sind:



X steht für eine der folgenden Gruppen: (-N=N-), (-N=CR¹⁰)_m, (CR¹⁰=N)_m, (-CR¹¹=CR¹²-)_m,



5

wobei m gleich 1 oder 2 ist.

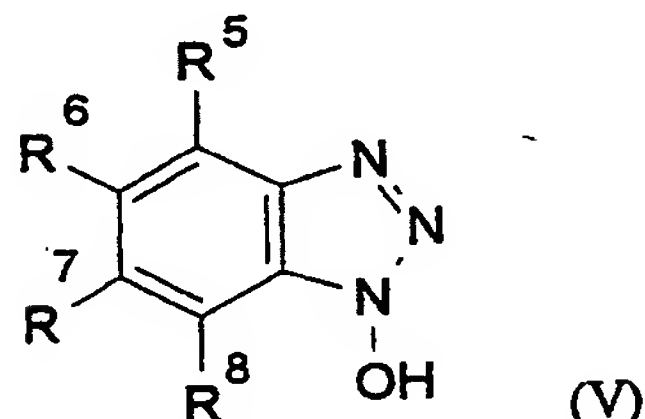
Für die Reste R^5 bis R^8 und R^{10} bis R^{12} gilt das oben Gesagte.

10

R^{16} kann sein: Wasserstoff-, C_1 - C_{10} -alkyl-, C_1 - C_{10} -carbonyl-, deren C_1 - C_{10} -alkyl-, C_1 - C_{10} -carbonyl- unsubstituiert sein kann oder mit einem Rest R^{17} , der wie R^3 definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Von den Substanzen der Formel V sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel V):

15



20

Die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, sulfono-, Ester und Salze davon, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 können unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy- substituiert sein. Die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 können unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein.

25

Der Rest R^{18} kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, sulfono-, sulfeno-, sulfino-, sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R^{18} können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein.

35

Der Rest R^{19} kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-.

Beispiele für die erwähnten Verbindungen sind 1H-Hydroxybenzotriazole, wie:

1-Hydroxybenzotriazol, 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid, 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 5-Brom-1-Hydroxybenzotriazol, 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol, 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-1-Hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dimethoxy-1-Hydroxybenzotriazol, 2,3-Di[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-2,3-di-p-tolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol, 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-[(5-methyl-1H-imidazol-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxy-

65

benzotriazolmonohydrochlorid.

Ebenfalls einsetzbar sind ferner folgende Salze:

- 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
- 5 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz.

10 Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen der Formeln IV und V sind 3H-Benzotriazol-1-Oxide, wie:

3H-Benzotriazol-1-oxid, 6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dichlor-3H-1-benzotriazol-1-oxid, 5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3H-benzotriazol-1-oxid, 5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid.

Ferner sind Beispiele für Verbindungen der Formeln IV und V 2H-Benzotriazol-1-oxide, wie:

2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Acetyl-amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Bromphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[4-(4-Chlorphenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[4-[N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[4-[N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-7H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[2,4-Dinitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[1]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[2]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid. Weiterhin bevorzugt sind Heterocyclen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion oder ein weiteres Heteroatom, wie O, S, Se, Te enthalten, wie:

65 Aziridine, Diaziridine, Pyrrole, Dihydropyrrole, Tetrahydropyrrole, Pyrazole, Dihydropyrazole, Tetrahydropyrazole, Imidazole, Dihydroimidazole, Tetrahydroimidazole, 1,2,3-Triazole, 1,2,4-Triazole, Tetrazole, Pentazole, Piperidine, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Piperazine, 1,2,3-Triazine, 1,2,4-Triazine, Tetrazine, Azepine, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole, Morpholine, und deren benzokondensierte Derivate wie: Indole, Isoindole, In-

dolizine, Indazole, Benzimidazole, Benzotriazole, Chinoline, Isochinoline, Phthalazine, Chinazoline, Chinoxaline, Phenazine, Benzazepine, Benzothiazole, Benzoxazole. Ebenso bevorzugt sind kondensierte N-Heterocyclen wie Triazolo- und Tetrazoloverbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion und neben N ein weiteres Heteroatom wie O, S, Se, Te enthalten können.

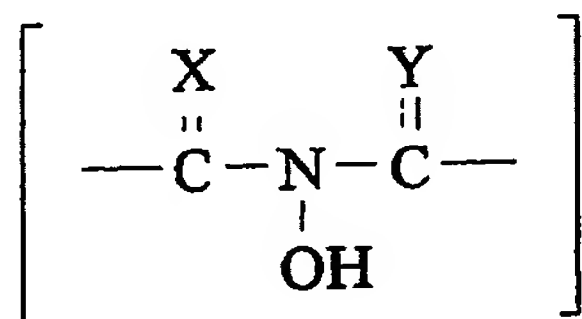
Beispiele hierfür sind:

[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine, [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine, [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline, [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline, [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine, [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazine, Tetrazolo[1,5-a]pyridine, Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-a]quinoline, Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline; Tetrazolo[1,5-b]pyridazine, Tetrazolo[1,5-b]cinnoline, Tetrazolo[5,1-a]phthalazine, Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-a]quinazoline, Tetrazolo[1,5-c]quinazoline, Tetrazolo[1,5-a]pyrazine, Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline, Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine, Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-d][1,2,4]triazine.

Sonstige erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind; Chinolin-N-oxid, Isochinolin-N-oxid, N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, β -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolino)-propionsäure, 1,3-Dihydroxy-2N-benzylimidobenzimidazolin.

Von den in WO94/94/29510 und PCT/EP94/01966 offenbarten Mediatoren liefert 1-Hydroxy-1H-benzotriazol (HOBt) die besten Ergebnisse als Bleichzusatz im Mehrkomponentensystem zur Entfernung von Lignin aus Zellstoff etc. Es ist allerdings nur zu relativ hohen Preisen und nicht in hinreichenden Mengen verfügbar. Darüber hinaus reagiert es unter Zusatz von z. B. Laccase zu 1-H-Benzotriazol (BT). Diese Verbindung ist relativ schlecht abbaubar und kann in größeren Mengen eine beträchtliche Umweltbelastung darstellen. Ebenfalls ist seine Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr hoch und führt in gewissem Umfang zu einer Schädigung der eingesetzten Enzyme. Desweiteren reagiert es (neben BT) zu gefärbten weiteren Abbauprodukten ab, die unerwünscht sind.

Deshalb sind als Mediatoren solche ganz besonders bevorzugt (diese zeigen – neben anderen Vorteilen wie z. T. bessere Abbaubarkeit, z. T. geringere Herstellkosten, z. T. bessere Verfügbarkeit v.a. diese unerwünschte Färbung nur in sehr begrenztem Umfang), die zu der Gruppe cyclischer N-Hydroxyverbindungen mit mindestens einem ggf. substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring, enthaltend die in Formel A genannte Struktur, gehören,

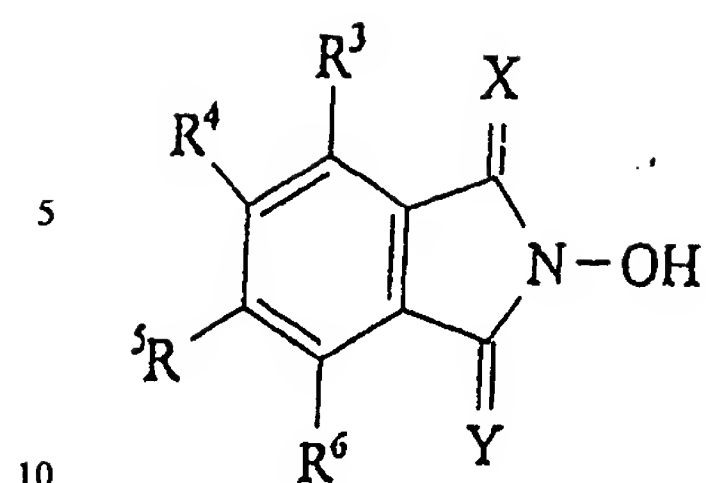


Formel A

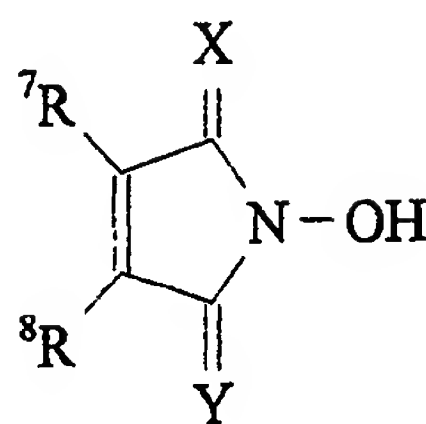
sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X und Y, gleich oder verschieden sind, und O, S, oder NRW bedeuten, wobei R¹ Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphono-oxyrests bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R₂ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R₂ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R₂ gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxy-Rest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest bedeutet.

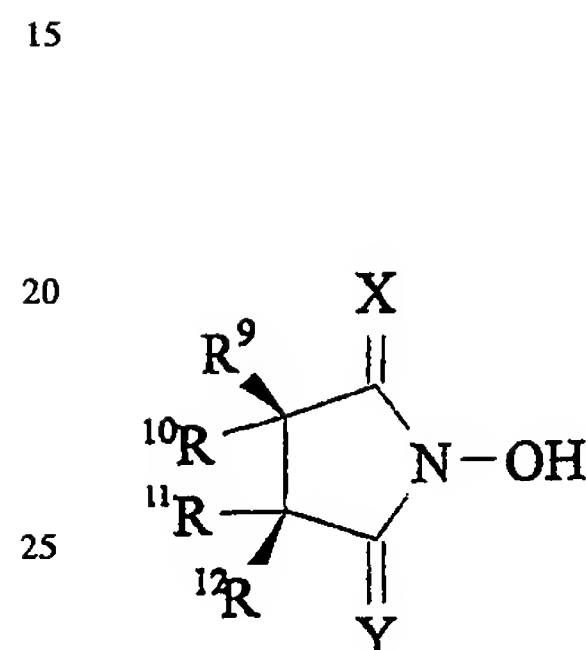
Das erfindungsgemäße Multikomponentensystem enthält hier Mediatoren, die z. T. großtechnisch besser verfügbar und kostengünstiger als HOBt sind. Diese Mediatoren reagieren unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln zu Produkten z. T. ohne störende Verfärbung. Diese Produkte sind z. T. ihrerseits vollständig abbaubar. Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt also als Mediator (Komponente c) bevorzugt mindestens eine Verbindungen der allgemeinen Formel VI, VII, VIII oder IX,



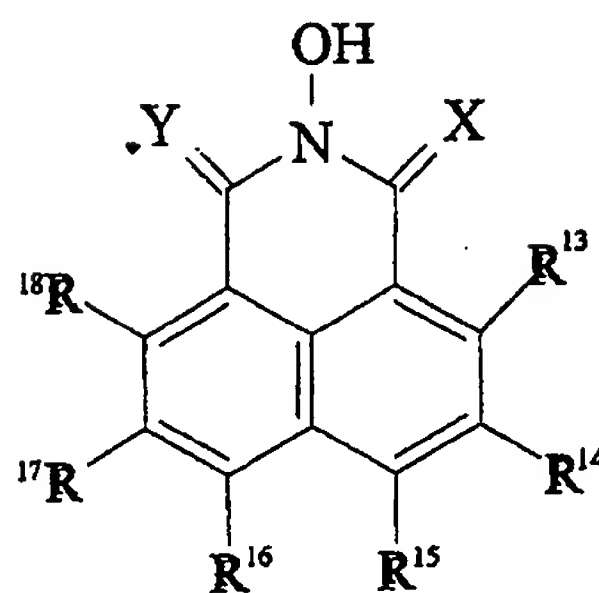
VI



VII

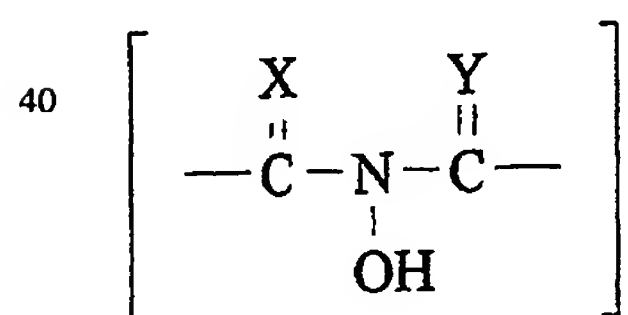


VIII



IX

wobei X, Y, die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R^3 - R^{18} gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests oder die für R^1 genannten Bedeutungen haben, wobei R^9 und R^{10} bzw. R^{11} und R^{12} nicht gleichzeitig Hydroxy oder Aminorest bedeuten dürfen und ggf. je zwei der Substituenten R^3 - R^6 , R^7 - R^8 , R^9 - R^{12} , R^{13} - R^{18} zu einem Ring -B- verknüpft sein können, wobei -B- eine der folgenden Bedeutungen hat: $(-CH=CH)-_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-CH=CH-CH=N-$ oder



Formel A

und wobei ggf. die Reste R^9 - R^{12} auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente Q verbunden sein können, wobei Q gleich oder verschieden ist und eine der folgende Bedeutungen hat: -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CR^{19}=CR^{20}-$, wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^3 haben.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln VI, VII, VIII oder IX, bei denen X und Y O oder S bedeuten.

Beispiele für solche Verbindungen sind N-Hydroxy-phthalimide sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-phthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimide sowie ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimide sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimide und ggf. substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, vorzugsweise solche, bei denen die Reste R^9 - R^{12} polycyclisch verbunden sind.

Als Mediator (Komponente c des erfindungsgemäßen Multikomponentensystems) insbesondere bevorzugt ist N-Hydroxyphthalimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VI sind beispielsweise: N-Hydroxyphthalimid, N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid, N,N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid, N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VII sind beispielsweise: N-Hydroxymaleimid, Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VIII sind beispielsweise: N-1-Hydroxysuccinimid, N-1-Hydroxyweinsäureimid, N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid,

N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid,
N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid.

Eine als Mediator geeignete Verbindung der Formel IX ist beispielsweise:

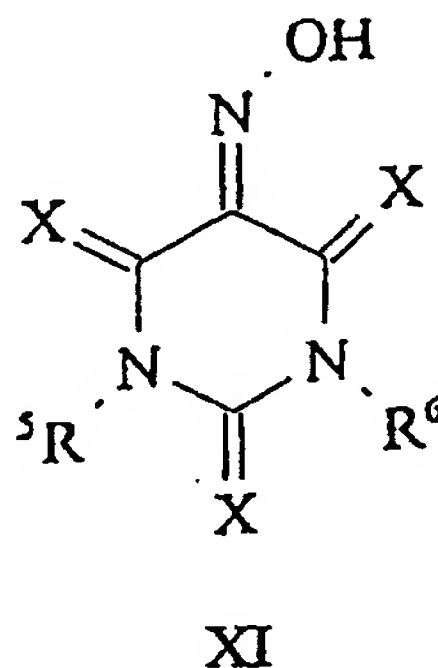
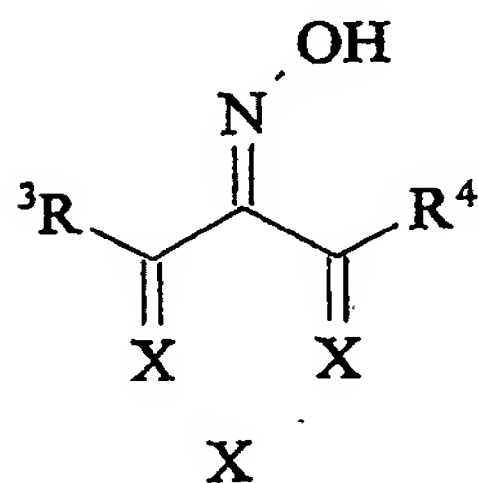
N-Hydroxynaphthalsäureimid-Natrium-Salz.

Eine als Mediator geeignete Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring enthaltend die in Formel A genannte Struktur ist beispielsweise:

N-Hydroxyglutarimid.

Die beispielhaft genannten Verbindungen eignen sich auch in Form ihrer Salze oder Ester als Mediator.

Ganz besonders bevorzugt sind auch wegen der geringen Kosten, der guten Abbaubarkeit, dem wesentlich geringeren "Schädigungspotential" auf Enzyme und der sehr schnellen Reaktionsgeschwindigkeit Mediatoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie ausgewählt sind aus der Gruppe der Oxime der allgemeinen Formel X oder XI,



sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

X gleich oder verschieden ist und O, S, oder NR¹ bedeuten, wobei

R¹ Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonyl-, Ester oder Salz des Sulfonyls, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet, wobei Carbomyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit einem Rest R² substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R² ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R² gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbomyl-, Sulfonyl-Ester oder Salz des Sulfonyls, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest bedeutet und die Reste R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest-, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R¹ genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring (-CR⁷R⁸)ₙ mit n gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sind und

R⁵ und R⁶ die für R¹ genannten Bedeutungen haben und

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R¹ genannten Bedeutungen haben.

Als Mediatoren im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem besonders bevorzugt sind Verbindungen mit der allgemeinen Formel X, bei denen X O oder S bedeutet und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 2-Hydroxyiminomalonsäuredimethylester.

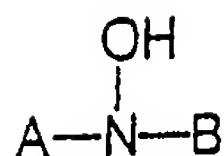
Als Mediatoren weiterhin besonders bevorzugt sind Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden der allgemeinen Formel II. Beispiele für solche Verbindungen sind 1-Methylviolursäure, 1,3-Dimethylviolursäure, Thioviolursäure, Alloxan-4,5-dioxim.

Als Mediator insbesondere bevorzugt ist Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) und/oder dessen Ester oder Salze.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen wegen der sehr schnellen Reaktionsgeschwindigkeit und der ebenfalls sehr guten Abbaubarkeit sind Verbindungen aus der Klasse der N-Aryl-N-Hydroxy-Amide.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem Verbindungen der allgemeinen Formel XII, XIII und XIV

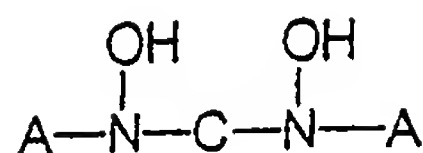
XII



5

10

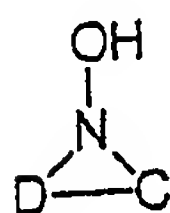
XIII



15

20

XIV



25

sowie deren Salze, Ether oder Ester eingesetzt, wobei

30 A einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest und

D zweibindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest bedeutet und

wobei diese Aromaten durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^1 ausgewählt aus der Gruppe Halogen-, Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_5 -alkoxy-,

35 C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests substituiert sein können und

wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^2 substituiert sein können, Aryl- C_1 - C_5 alkyl-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_5 -alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

40 R^2 gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_5 -alkoxy-, C_1 - C_5 -alkyl-carbonylrest bedeutet und

je zwei Reste R^1 oder R^2 paarweise über eine Brücke $[-CR^3R^4-]_m$ mit in gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und

45 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Phenyl-, C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_5 -alkoxy-, C_1 - C_5 -alkylcarbonylrest bedeuten und

eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^3R^4-]$ durch Sauerstoff, Schwefel oder einem ggf. mit eine C_1 bis C_5 Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^3R^4-]$ durch eine Gruppe $[-CR^3=CR^4-]$ ersetzt sein können und

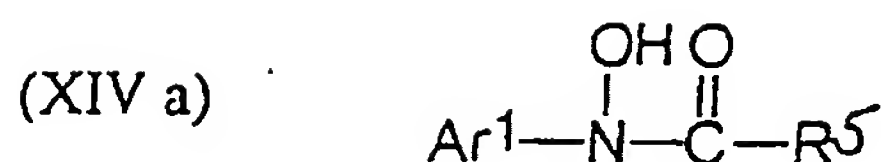
50 B in amidischer Form vorliegender einbindiger Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe Carbonsäure mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure, Diester der Phosphorsäure bedeutet und

C in amidischer Form vorliegender zweibindiger Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe Mono- und Dicarbonsäuren mit bis zu 20 Atomen, Kohlensäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäuren, Monoester der Phosphorsäure bedeutet.

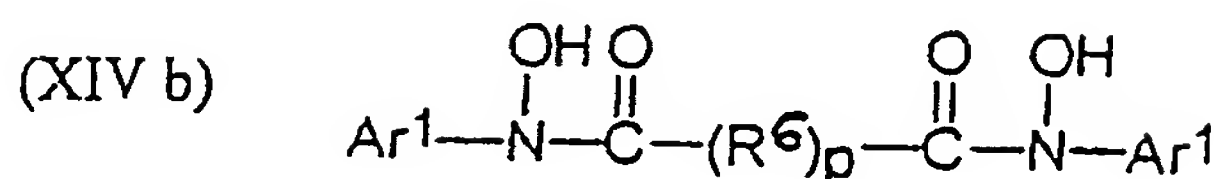
55 Als Mediatoren im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel XIV a, XIV b, XIV c, XIV d, oder XIV e,

60

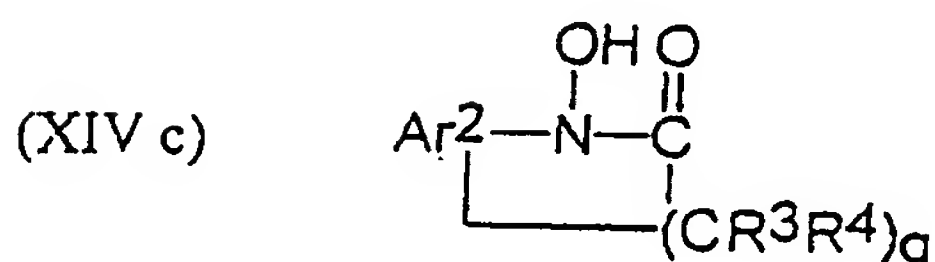
65



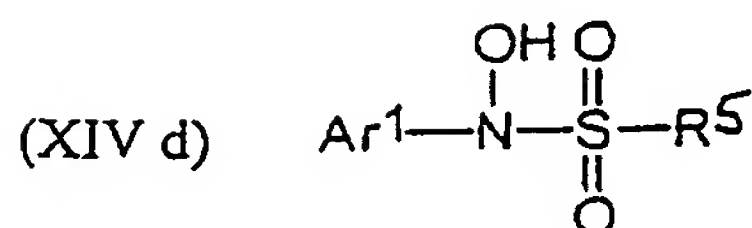
5



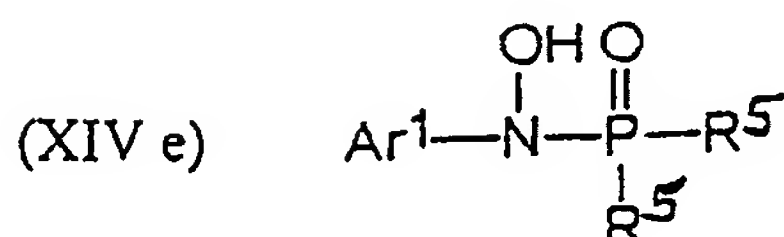
10



20



30



35

40

sowie deren Salze, Ether oder Ester eingesetzt, wobei

Ar¹ einbindiger homo- oder heteroaromatischer einkerniger Arylrest und

Ar² zweibindiger homo- oder heteroaromatischer einkerniger Arylrest bedeutet, die durch eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R⁷ ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Nitro-, Nitroso-, Amino-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₅-alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkylrest substituiert sein können, wobei

45

Aminoreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁸ substituiert sein können und die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₅-alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁸ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R⁸ gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfono-, Nitro-, Amino-, C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₅-alkoxy-, C₁-C₅-alkylcarbonylrest bedeutet und

50

je zwei Reste R⁷ paarweise über eine Brücke [-CR³R⁴]_m mit m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R³ und R⁴ die bereits genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR³R⁴-] durch Sauerstoff, Schwefel oder einem ggf. mit einem C₁-C₅ Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR³R⁴-] durch eine Gruppe [-CR³=CR⁴-] ersetzt sein können und

55

R⁵ gleiche oder verschiedene einbindige Reste ausgewählt aus der Gruppe Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₅-alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonylrest bedeutet, wobei Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁹ substituiert sein können und

Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₅-alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁹ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

60

R⁹ gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₅-alkoxyrest bedeutet und

R⁶ zweibindige Reste ausgewählt aus der Gruppe ortho-, meta-, para-Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-alkylen-, C₁-C₅-alkylendioxirest bedeutet, wobei Phenylenreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁹ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₅-alkoxyreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁹ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

65

p 0 oder 1 bedeutet und q eine ganze Zahl von 1-3 bedeutet.

Vorzugsweise bedeutet Ar¹ Phenylrest und Ar² ortho-Phenylrest, wobei Ar¹ durch bis zu fünf aus Ar² durch bis zu

vier gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₃-alkyl-, C₁-C₃-alkylcarbonyl-, Carboxyrest, Sulfonyrest, Ester oder Salz des Sulfonyrests, Hydroxy-, Cyano-, Nitro-, Nitroso- und Aminorest substituiert sein können, wobei

Aminoreste mit zwei verschiedenen Resten ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy- und C₁-C₃-alkylcarbonyl substituiert sein können.

Vorzugsweise bedeutet R⁵ einbindiger Rest ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₅-alkoxyrest, wobei die C₁-C₁₂-alkylreste und die C₁-C₅-alkoxyreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können.

Vorzugsweise bedeutet R⁶ zweibindige Reste ausgewählt aus der Gruppe ortho- oder para-Phenyl-, C₁-C₁₂-alkylen-, C₁-C₅-alkylendioxyrest, wobei die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₅-alkoxyreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁹ ein- oder mehrfach substituiert sein können.

Vorzugsweise bedeutet R⁹ Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Phenyl-, C₁-C₃-alkoxyrest.

Beispiele für Verbindungen, die im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem als Mediatoren (Komponenten c) eingesetzt werden können sind:

N-Hydroxyacetanilid,
N-Hydroxypivaloylanilid,
N-Hydroxyacrylanilid,
N-Hydroxybenzoylanilid
N-Hydroxy-methyl-sulfonylanilid,
N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbammat,
N-Hydroxy-3-oxo-butyranilid,
N-Hydroxy-4-cyanoacetanilid,
N-Hydroxy-4-methoxyacetanilid,
N-Hydroxyphenacetin,
N-Hydroxy-2,3-dimethylacetanilid,
N-Hydroxy-2-methylacetanilid,
N-Hydroxy-4-methylacetanilid,
1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diacetyl-1,3-phenylendiamin,
N,N'-Dihydroxy-bernsteinsäuredianilid,
N,N'-Dihydroxy-maleinsäure-dianilid,
N,N'-Dihydroxy-oxalsäuredianilid,
N,N'-Dihydroxyphosphorsäuredianilid,
N-Acetoxyacetanilid,
N-Hydroxymethyloxalylanilid,
N-Hydroxymaleinsäuremonoanilid.

Als Mediatoren werden besonders bevorzugt:

N-Hydroxyacetanilid,
N-Hydroxyformanilid,
N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbammat,
N-Hydroxy-2-methylacetanilid,
1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on, sowie
N-Acetoxyacetanilid.

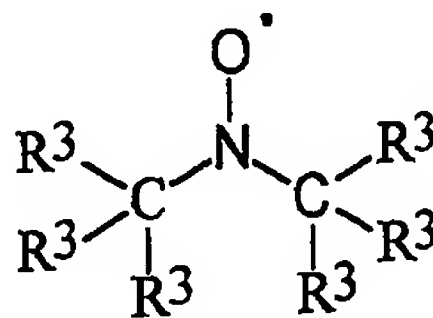
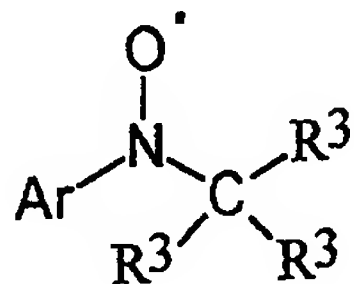
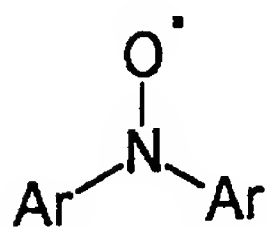
Als überraschend wurde gefunden, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem mit Mediatoren ausgewählt aus Verbindungen der Klasse der stabilen Nitroyl-Radikale (Nitroxide) nicht die Gesamtheit der Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Mehrkomponentensysteme aufweist, v.a. keine unerwünschten Farbreaktionen, was insbesondere beim Einsatz in der Bleiche von Textilgeweben von großer Bedeutung ist.

Bevorzugt werden als Mediatoren im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem Verbindungen der allgemeinen Formel XV, XVI und XVII,

(XV)

(XVI)

(XVII)



wobei

Ar einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest bedeutet und wobei diese Aromaten durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R¹ ausgewählt aus der Gruppe Halogen-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonyrest, Ester oder Salz des Sulfonyrests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests substituiert sein können und wobei Phenyl, Carbamoyl- und Sulfamoylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R² substituiert sein können, der Aminorest ein oder zweifach mit R² substituiert sein kann und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-

Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R² ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei R² ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet und

wobei Rest R³ ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfo-, Ester oder Salz des Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeuten

und wobei R³ im Fall bicyclischer stabiler Nitroxylradikale (Formel XVII) auch Wasserstoff bedeuten kann und wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁴ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁴ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

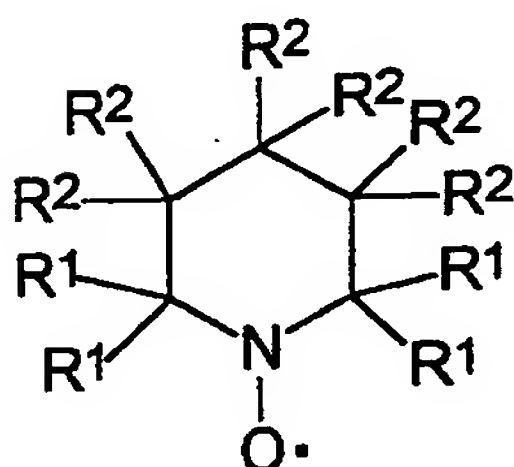
R⁴ gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet und je zwei Reste R³ oder R⁴ paarweise über eine Brücke [-CR³R⁶-]_m mit m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeuten und

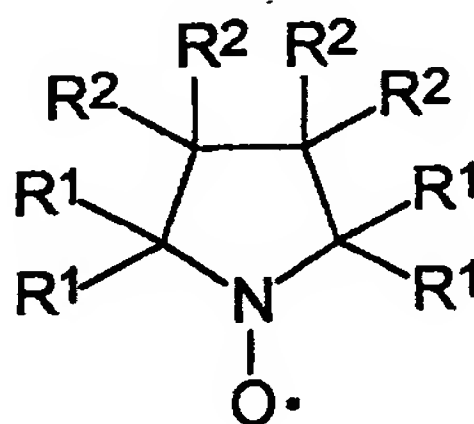
eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁵R⁶-] durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit C₁-C₅-Alkyl-substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁵R⁶-] durch eine Gruppe [-CR⁵=CR⁶-], [-CR⁵=N-] oder [-CR⁵=N(O)-] ersetzt sein können.

Als Mediatoren im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem besonders bevorzugt sind Nitroxyl-Radikale der allgemeinen Formel (XVII a und (XVII b),

XVII a



XVII b



wobei

R¹ gleich oder verschieden ist und Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl- bedeutet und

Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R³ ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei R³ ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest, C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet

und R² ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Wasserstoff-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfo-, Ester oder Salz des Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphono-oxyrests bedeutet und

wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R³ ein- oder mehrfach substituiert sein können und

eine [-CR²R²-]Gruppe durch Sauerstoff, einen ggf. mit C₁-C₅-Alkyl-substituierten Iminorest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine ggf. mit R³ mono- oder disubstituierten Vinylidenfunktion ersetzt sein kann und zwei benachbarte Gruppen [-CR²R²-] durch eine Gruppe [-CR²=CR²-] oder [-CR²=N-] oder [-CR²=N(O)-] ersetzt sein können.

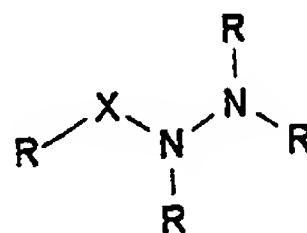
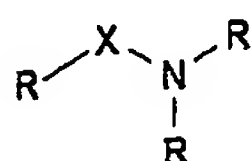
Beispiele für Verbindungen, die im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem als Mediatoren (Komponente c) eingesetzt werden können, sind:

2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-(Ethoxyfluorophosphinyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-

piperidin-1-oxyl, 4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl, 4-Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxyl-1-oxyl, 4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxyl-1-oxyl, 4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl, 3-(Aminomethyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, 3-Cyano-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, 3-Maleimido-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, 3-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl.

Als Mediatoren werden bevorzugt 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-(4-Nitro-Isothiocyanto)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl, 4-Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxyl-1-oxyl, 4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxyl-1-oxyl, 4-phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl.

Ebenfalls überraschend wurde gefunden, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem mit Mediatoren ausgewählt aus der Gruppe der Amide wie z. B. der Hydrazide oder Urazole nicht die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Mehrkomponentensysteme aufweist. Bevorzugt werden als Mediatoren im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem Verbindungen der allgemeinen Formel XVIII a (Amide) und XVIII b (Hydrazide) eingesetzt:

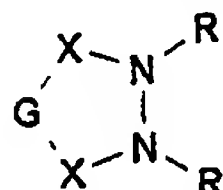


Formel XVIII a

Formel XVIII b

wobei X für C=O oder O=S=O steht. (Carbonsäure- oder Sulfonsäureamide). Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Acylgruppen (Carbonsäure- bzw. Sulfonsäurereste darstellen).

Besonders bevorzugt sind cyclische Hydrazide der allgemeinen Formel XVIII c



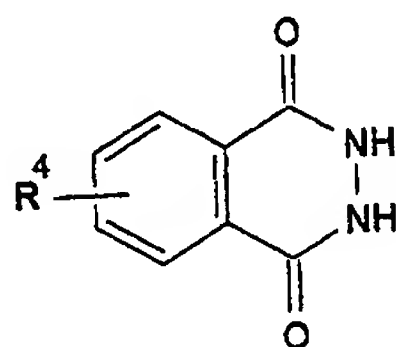
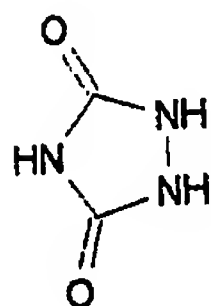
Formel XVIII c

wobei X für C=O oder O=S=U steht (cyclische Hydrazide von Dicarbonsäuren oder Disulfonsäuren).

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Acylgruppen darstellen.

G steht für folgende Atome oder Atomgruppen: CH₂, CH₂-CH₂, CHR¹-CHR¹, CH=CH, CR²=CR², NH, NR³, C=O, ortho-C₆H₄ (ortho substituierter Phenylrest), ortho C₁₀H₆ (ortho substituierter Naphthylrest), wobei die Reste R¹ bis R³ gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Acylreste darstellen können.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Urazol (Formel XVIII d) und Phthalhydrazide (Formel XVIII e),



Formel XVIII d

Formel XVIII e

wobei R⁴ gleich Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Carboxy, Nitro oder Amino sein kann.

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder darstellen.

Besonders bevorzugt werden folgende Verbindungen: Maleic hydrazide, 2-Nitrobenzhydrazide, p-Toluensulphonylhydrazide, Nicotinic hydrazide, Isonicotinic acid hydrazide, 4,4'-Oxydibenzenesulfonylhydrazide, Benzoic hydrazide, Phthalhydrazide, 3-Aminophthal hydrazide, 1-Naphthoic hy-

drazide, 3-Hydroxy-2-naphthoic hydrazide, Hydroxybenzhydrazide, Oxamic hydrazide, Oxalyl dihydrazide, Terephthalic dihydrazide, Isophthalic dihydrazide, L-Tyrosine hydrazide, Oxalic-bis-(benzylidenehydrazide), Salicyliden salicylhydrazide, Thiophene-2-carbonic acid hydrazide, Furan-2-carbonic acid hydrazide.

Ganz besonders bevorzugt werden 5-Amino-5-hydroxypyrazole, 2,3-Dihydro-1,4-phthalazindion, Phthalhydrazide, 7-Nitroindazole und 1,2-Dihydropyrazin-3,6-dion.

Ebenfalls besonders bevorzugt werden folgende Verbindungen:

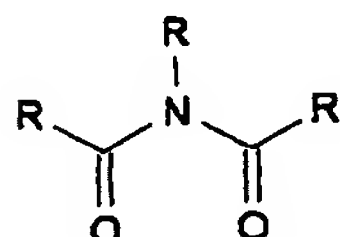
4-Phenylurazol, 1-Phenylurazol, 4-Methylurazol, 4-tert.-Butylurazol und Urazol.

Ganz besonders bevorzugt werden:

4-tert.-Butylurazol und Urazol.

Ebenfalls überraschend wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Multikomponentensystem mit Mediatoren ausgewählt aus der Gruppe der Imide wie z. B. der Hydantoine nicht den Nachteil der aus dem Stand der Technik bekannten Multikomponentensysteme aufweist.

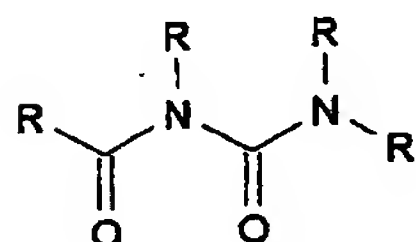
Bevorzugt werden als Mediatoren im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem Verbindungen der allgemeinen Formel XIX (Imide):



Formel XIX

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Aminogruppen darstellen.

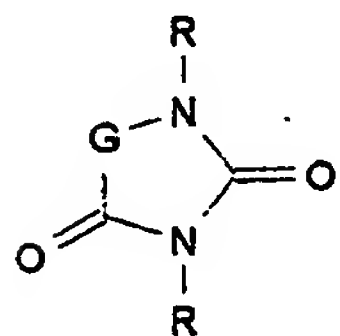
Besonders bevorzugt sind Imide der allgemeinen Formel XIX a



Formel XIX a

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Aminogruppen darstellen.

Weiterhin besonders bevorzugt sind cyclische Imide der allgemeinen Formel XIX b

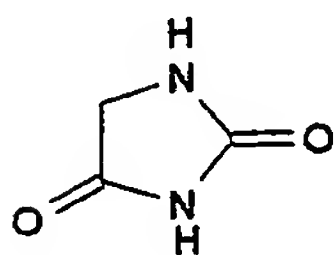


(XIX b)

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Aminogruppen darstellen, und wobei die Gruppe G eine der folgenden Atome oder Atomgruppen darstellt:

CH_2 , CHR^1 , CR^1R^2 , $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CR}^3=\text{CR}^4$, NH , NR^5 , $\text{C}=\text{O}$, O , und wobei R^1 bis R^5 gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Carboxy.

Ganz besonders bevorzugt sind die Derivate des Hydantoins XIX c:



XIX c

Besonders bevorzugt werden folgende Verbindungen:

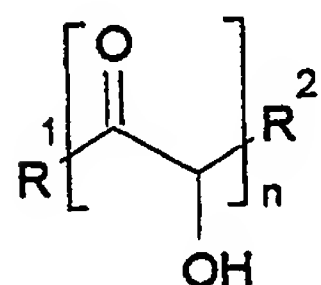
Diethyl-5-hydantoyl-phosphonate, 5-Methyl-5-phenyl-hydantoin, Hydantoyl-5-essigsäure, 1,3-Dibromo-5,5-dimethyl-

hydantoin.

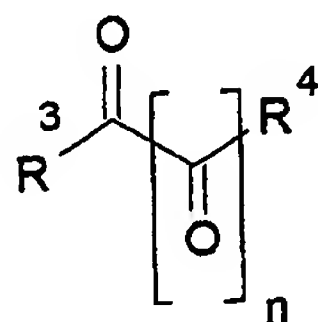
Ebenfalls überraschend wurde gefunden, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem mit Mediatoren ausgewählt aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe nicht die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Mehrkomponentensysteme aufweist.

- 5 Bevorzugt werden als Mediatoren im erfindungsgemäßen Multikomponentensystem Verbindungen der allgemeinen Formel XX, wie
 α -Hydroxycarbonylverbindungen der allg. Formel XX a, α -Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel XX b, β -Hydroxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel XX c, sowie β -Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel XX d,

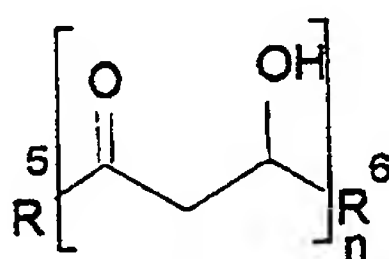
XX a



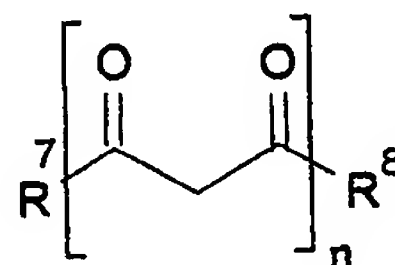
XX b



XX c

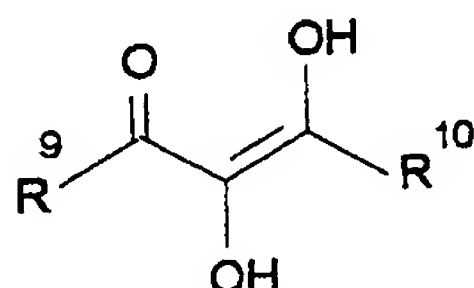


XX d



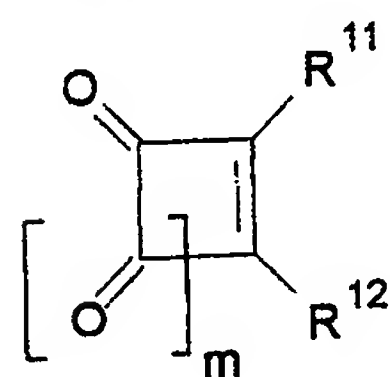
wobei die Reste R^1 bis R^8 unabhängig voneinander jeweils eine der folgenden Atome oder Atomgruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, Hydroxy, Oxo, Formyl, Thioxy, Mercapto, Alkylthio, Sulfeno, Sulfino, Sulfo, Sulfamoyl, Amino, Imino, Amido, Amidino, Hydroxycarbamoyl, Hydroximino, Nitroso, Nitro, Hydrazono und wobei die Reste R^1 und R^2 ; R^3 und R^4 ; R^5 und R^6 ; R^7 und R^8 eine gemeinsame Gruppe bilden können und wobei $n \geq 1$ ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel XXI, offenkettige Verbindungen mit Doppelbindung (Enole),



XXI

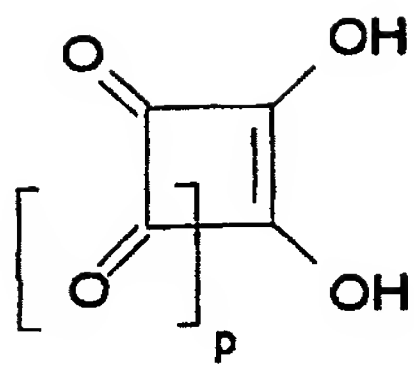
wobei die Reste R^9 bis R^{10} unabhängig voneinander jeweils eine der folgenden Atome oder Atomgruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, Hydroxy, Oxo, Formyl, Thioxy, Mercapto, Alkylthio, Sulfeno, Sulfino, Sulfo, Sulfamoyl, Amino, Imino, Amido, Amidino, Hydroxycarbamoyl, Hydroximino, Nitroso, Nitro, Hydrazono und wobei die Reste R^9 und R^{10} eine gemeinsame Gruppe bilden können. Ebenso besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Struktur XXII: cyclische Verbindungen, Reste nicht OH, Derivate der Quadratsäure, OH-Gruppe derivatisiert,



XXII

wobei die Reste R^{11} bis R^{12} unabhängig voneinander jeweils eine der folgenden Atome oder Atomgruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, Hydroxy, Oxo, Formyl, Thioxy, Mercapto, Alkylthio, Sulfeno, Sulfino, Sulfo, Sulfamoyl, Amino, Imino, Amido, Amidino, Hydroxycarbamoyl, Hydroximino, Nitroso, Nitro, Hydrazono und $m \geq 0$ ist.

Insbesondere bevorzugt sind cyclische Oxokohlenstoffe der allgemeinen Formel XXIII (allgemeine Summenformel: $H_2C_xO_x$, sowie deren Dianionen der allgemeinen Formel $C_xO_x^{2-}$ wobei $x \geq 3$ ist).



5

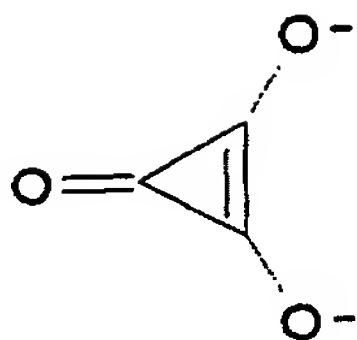
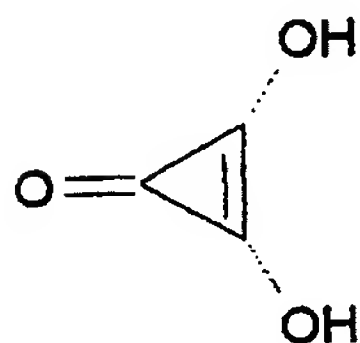
 $p \geq 0$.

Insbesondere bevorzugt sind:

10

Dreiecksäure

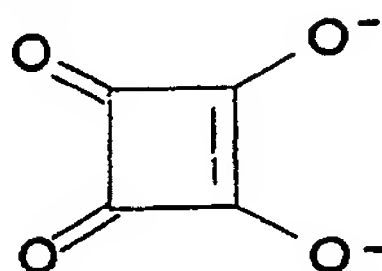
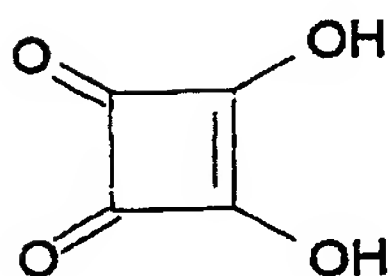
15



20

Quadratsäure

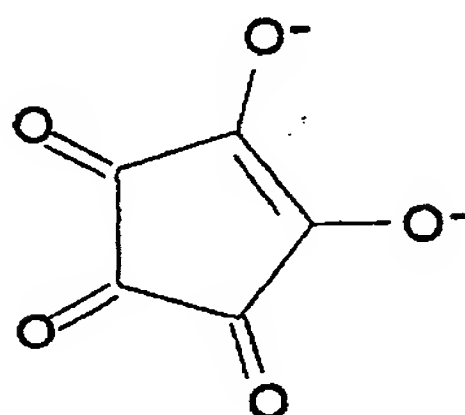
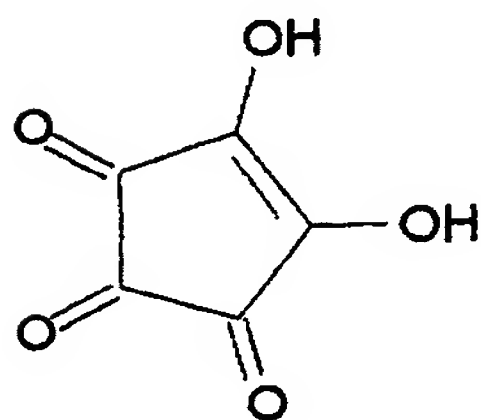
25



30

Krokonsäure

35

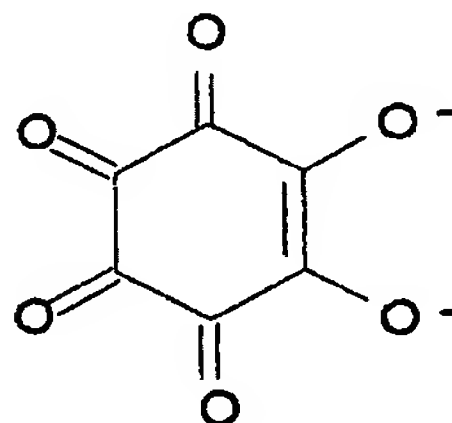
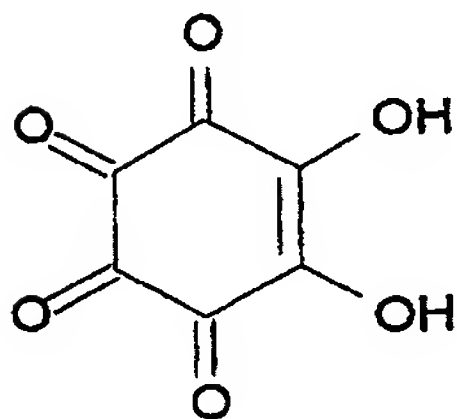


40

45

Rhodizonsäure

50



55

Comediatoren

60

Die Komponente (g) kann beispielsweise aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole enthalten, wie 2,3-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol, Ethylenglykolmonophenylether, 2-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol.

65

In Betracht kommen auch Olefine(Alkene), z. B. 2-Alkylphenol, 2-Allyl-6-methylphenol, Allylbenzol, 3,4-Dimethoxypropenylbenzol, p-Methoxystyrol, 1-Allylimidazol, 1-Vinylimidazol, Styrol, Stilben, Allylphenylether, Zimtsäurebenzylester, Zimtsäuremethylester, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, 1,2,4-Trivinylcydohexan, 4-Allyl-1,2-dimethoxy-

benzol, 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester, Squalen, Benzoinallylether, Cyclohexen, Dihydropyran, N-Benzylzimtsäureanilid.

Vorzugsweise werden Phenoether eingesetzt, z. B. 2,3-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol, Veratrol, Anisol.

Bevorzugt werden auch Carbonylverbindungen eingesetzt, wie z. B. 4-Aminobenzophenon, 4-Acetylbiphenyl Benzophenon, Benzil, Benzophenonhydrazon, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, 3,4-Dimethoxybenzophenon, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Acetylbiphenylhydrazon, Benzophenon-4-carbonsäure, Benzoylacetone, Bis(4,4'-dimethylamino)-benzophenon, Benzoin, Benzoinoxim, N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin, 2-Amino-5-chlorbenzophenon, 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, Anthrachinon-2-sulfonsäure, 4-Methylaminobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon-2-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, (S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon, Benzylphenyllessigsäureanilid, N-Benzylbenzanilid, 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon, 4,4'-Bis-(diacetylamin)-benzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin, Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 3,4-Dihydroxybenzophenon, p-Anissäure, p-Anisaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Vanillinsäure.

Komponente i)

Durch den Zusatz der unter i) genannten Verbindungen (freie Amine der NO-, NOH-, HRN-OH-Mediatoren) des Multikomponentensystems ggf. zusammen mit unter g) und h) genannten Comediatoren des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems kann eine Reaktionsvermittlung in Kaskadenform oder ein Recycling der eigentlichen Mediatorverbindungen in situ d. h. während der Reaktion erfolgen und führt überraschenderweise zu einer wesentlichen Verbesserung der Bleichreaktion.

Weitere Komponenten

Zusätzlich kann das Bleichsystem phenolische Verbindungen und/oder nicht phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthalten.

Neben den oben erfindungsmäßig genannten Oxidationsmitteln sind besonders bevorzugt: Luft, Sauerstoff, H₂O₂, organische Peroxide, Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat.

Sauerstoff kann auch durch H₂O₂ + Katalase o. ä. Systeme in situ generiert werden oder H₂O₂, aus GOD + Glucose o. ä. Systeme in situ generiert werden.

Bevorzugt wird ferner ein kationenbildendes Metallsalze enthaltendes Multikomponentenbleichsystem. Als Kationen werden bevorzugt Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ti³⁺, Ce⁴⁺, Mg²⁺ und Al³⁺ verwendet.

Ferner kann das Bleichsystem zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthalten. Als Polysaccharide kommen Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide in Betracht. Als Proteine sind Gelantine, Albumin u. a. einsetzbar.

Hinzukommen können Einfachzucker, Oligomerzucker, Aminosäuren, PEG, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane.

Desweiteren finden bei den Applikationen: Abwasserbehandlung und Holzverbundstoffe Polymerisationskatalysatoren Anwendung. Solche Stoffe sind vorzugsweise Phenole, Phenolderivate oder andere phenolische Polycyclen mit einer Reihe von oxidierbaren Hydroxylgruppen und können vornehmlich als Polymerisationskerne dienen. Bei der Deinkanwendung werden ähnliche Substanzen eingesetzt, um das pH-Optimum z. B. von Laccase in einen für das Deinken zwingend erforderlichen pH-Bereich > pH 7 zu verändern ("Gipsproblematik" < pH 7) und um die Druckfarbablöseperformance zu verbessern.

Beschreibung der verschiedenen Anwendungen des erfindungsgemäßen Multikomponentensystems

I) Einsatz:

a) bei der Behandlung von v.a. Holzstoffabwässern der Papierindustrie und

b) Abwässer anderer Industriezweige,

II) Einsatz bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen,

III) Einsatz als enzymatisches Deinksystem, Einsatz als "colour stripping"-System

IV) Einsatz als Oxidationssystem bei der organischen Synthese

V) Einsatz bei der Kohleverflüssigung.

Ia) Der Einsatz des erfindungsgemäßen Multikomponentensystems zur enzymatischen Behandlung von Spezialabwässern (Papierindustrieabwässer z. B. aus Holzschliff- Anlagen oder Refineranlagen)

Oxidasen und Peroxidasen weisen im Gegensatz zu den meisten Enzymen eine geringe Substratspezifität auf, d. h. sie können ein breites Spektrum von Substanzen, im Normalfall phenolischer Natur, umsetzen. Ohne Mediatoren neigen die Oxidasen, aber auch viele Peroxidasen dazu, phenolische Substanzen radikalisch zu polymerisieren, eine Eigenschaft, die z. B. der zu den Oxidasen gehörenden Laccase auch in der Natur zugeschrieben wird. Diese Fähigkeit, geeignete

Stoffe wie z. B. Lignine zu polymerisieren, d. h. die entsprechenden Moleküle durch "Kopplungsreaktionen" zu vergrößern kann z. B. zur Behandlung ligninhaltiger Abwässer der Papierindustrie wie TMP-Abwässer (Abwässer aus der Herstellung von thermomechanical pulp mittels Refinern) sowie Schleifereiabwässer aus Holzschliffanlagen genutzt werden.

Die in diesen Abwässern enthaltenen wasserlöslichen Ligninverbindungen (Polyphenolpropankörper) sind hauptsächlich verantwortlich für den hohen CSB (Chemischen Sauerstoffbedarf = hohe Belastung mit organischem Material) und können mit herkömmlicher Technologie nicht entfernt werden. In der Kläranlage und den nachfolgenden Gewässern sind sie nicht oder nur sehr langsam abbaubar. Diese Verbindungen können sogar bei zu hohen Konzentrationen hemmend auf die Bakterien einer Kläranlage wirken und zu Störungen führen.

Die Enzymwirkung ist bei dieser Anwendung sofort durch eine rasche Eintrübung des behandelten Abwassers zu erkennen, verursacht durch die vergrößerten und damit unlöslich werdenden Ligninmoleküle. So durch enzymatische Katalyse im Molekulargewicht vergrößert, lassen sich die Zielmoleküle (polymerisiertes Lignin) durch entsprechende Behandlungen (Flokkulation, Fällung z. B. mit Aluminiumsulfat/Natriumaluminat, eventuell unter Zugabe von Polyelektrolyten/kationisch oder anionisch oder Sedimentation) entfernen. Das Abwasser weist danach einen deutlich reduzierten CSB auf. Es verursacht somit bei der Einleitung eine geringere Umweltbelastungen, bzw. erhöht die Sicherheit, unter den gestatteten CSB-Belastungsgrenzen zu bleiben, was v.a. bei einer "Fahrweise" am Limit, was nicht selten der Fall ist, wichtig ist.

Bei dieser Behandlung mit z. B. nur Laccase stellt allerdings der Aufwand für die Entfernung der Reaktionsprodukte der enzymatischen Behandlung durch Flokkulierung, Sedimentation oder Fällung oder Kombinationen mehrerer Methoden den bei weitem überwiegenden Anteil der Kosten für den Gesamtprozeß dar.

Es wurde nun völlig überraschenderweise gefunden, daß beim Einsatz des erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bei spezieller Kombination der Komponenten eine im Vergleich zu den oben geschilderten enzymatischen Systemen überlegene Effizienz erreicht werden kann, d. h. das erfindungsmäßige Verfahren stellt ein gegenüber den oben genannten Systemen mit Oxidoreduktasen (wie z. B. Laccasen) als Oxidationskatalysatoren (ohne Zusatz von Mediatoren) ein wesentlich verbessertes System dar, d. h. diese Aufgabe wird nun durch ein erweitertes enzymatisches Multikomponentensystem gelöst, enthaltend:

- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
- b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
- c) ggf. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
- d) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole),
- e) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine,
- f) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe,
- g) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenolether und/oder Olefine(Alkene),
- h) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der oben genannten Mediatoren des NO-, NOH-, HRN-OH-Typs, der Hydrazide, Urazole, Hydantoine, Oxokohlenstoffe oder kationradikalbildende Substanzen des Phenothiazintyps, des Phenoxazintyps oder des (R=N-N=R)-Typs (z. B. ABTS) oder von arylsubstituierten Alkoholen (Nichtphenole) wie z. B. Veratrylalkohol, oder Phenolabkömmlinge wie p-Hydroxycinnamic acid, 2,4-Dichlorphenol, p-Hydroxybenzol-Sulfonat, Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxy-benzaldehyd), p-Hydroxybenzoesäure, 5-Amino-2-Hydroxy-benzoesäure (5-Aminosalycilsäure) oder Radikalkationverbindungen nach "Wurster" oder Radikalanionen,
- i) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten NO-/NOH-/NRH-OH-Mediatoren.

Zu diesem System werden weitere spezielle Verbindungen gegeben, die als Kondensationskerne dienen und die oxidative Ligninpolymerisation wesentlich verstärken können, so daß ein Hauptziel dieser enzymatischen Abwasserbehandlung, der möglichst geringe Einsatz von kostenintensivem Fällmittel, erreicht werden kann.

Ib) Einsatz zur enzymatischen Behandlung von Abwässern anderer Industriezweige

Alle Abwässer von Industriezweigen, in denen phenolische oder generell oxidierbare Substanzen enthalten sind (z. B. Lignin, Farbstoffe etc.), können prinzipiell mit z. B. den oben genannten Oxidoreduktasen behandelt werden. Es kommen also z. B. Abwässer von Keltereien, Olivenmühlen, von Färbereien im Bereich der Textilindustrie, Abwässer aus Zellstoffwerken etc. für eine solche Behandlung in Frage. Allerdings sollten möglichst die belasteten Teilströme vor Vermischung mit anderen Abwässern behandelt werden, um optimale Effizienz zu erzielen. Auch hier wurde überraschenderweise gefunden, daß der Einsatz des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems sich sehr gut zur Behandlung der oben genannten Abwässer eignet und z. T. Performancevorteile gegenüber Oxidoreduktasesystemen (ohne Mediatoren) besitzt. Auch hier ist der Zusatz der oben genannten speziellen Verbindungen: Polymerisationskatalysatoren vorgesehen. Solche Stoffe können Phenole, Phenolderivate oder andere phenolische Polycyclen mit einer Reihe von oxidierbaren Hydroxylgruppen sein.

Solche Polymerisationskatalysatoren z. B. sind vorzugsweise:
Alizarin, 5-Amino-2-hydroxybenzoesäure, 3-Aminophenol, Brenzkatechin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Chinalizarin, 4-Chlor-1-naphthol, Coniferylalkohol, 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid, 3,5-Dichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydrox-

ynaphthalin, 2,6-Diisopropylphenol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzhydrazin, 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxydiphenyl-methan, 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazol, 5-Indanol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Isopropyl-3-methylphenol, 5-Isopropyl-2-methylphenol, 4-Isopropylphenol, Laurylgallat, 2-Naphthol, 4-Nonylphenol, 3-(Pentadecyl)-phenol, 2-Propylphenol, 4-Propylphenol, Purpurin, Pyrogallol, 4-(1,1,3,3-Tetra-methylbutyl)-phenyl, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 3,4,5-Trimethylphenol, 6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd, 1-Naphthol, Nordihydrogualaretsäure, Octylgallat, Silibinin, 3,4,6-Trihydroxybenzoesäureoctylester, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Ethoxyquin, 1-Aminoanthraquinon, 2-Amino-5-chlorobenzophenon, 4-Aminodiphenyl-amin, 7-Amino-4-hydroxy-2-naphthalensulfonsäure, 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol, Benzanthron, Trioctyltrimelitat, trans-Chalcon, Bis-(4-amino-phenyl)-aminsulfat, 2,2'-Ethyldienbis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2-Bis-(2,6-dibrom-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bismarck Brown Y, 1-Bromonaphthalen, 4-Butylanilin, 2-tert.-butyl-5-methylphenol, 1-Chloroanthrachinon, 2-Chloroanthrachinon, Triallyl-1,3,5-benzotricarboxylat, 1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Pentaerythrityltriacrylat, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, trans,cis-Cycloododeca-1,5,9-trien, Pentaerythritoltetrabenzoat, 4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dichlorophenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dibromphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2-(2,6-dibrom-phenoxy)ethanol, 2,2'Ethyldienbis-4,6-di-tert.-butyl-phenol), 3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl, 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl, Syringaldazin, 4,4'-Dimethoxytriphenylmethan, Di-sec. Butylphenol.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Stoffe, die mehrere Hydroxylgruppen besitzen wie:

Ellagsäure, Gallussäure, Gallein, Gallangin, Myo-Inositol, Morin, Nitranilsäure, Phenolphthalein, Purpurin, Purpurogallin, Quinizarin, Chrysazin, Quercitin, Quinhydrin, Chloranilsäure, Carin, Rhodizonsäure, Croconsäure, Mellitidsäure, Hematoxilin, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Pyrogallol Red, 1-Nitrophloroglucinol, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, Hexaoxocyclohexanoctahydrat, 5,7-Dihydroxyflavanon, 3',4'-Dihydroxy-flavanon, Glyoxalhydrat, 1,3,5-Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanursäure, Chinalizarin, 2,4,5-Trihydroxybenzamin, u. a.

II) Einsatz des erfindungsgemäßen Multikomponentensystems bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen

Die vorliegende Erfindung hat sich zum Ziel gesetzt, ein Verfahren zur enzymatischen Polymerisation und/oder Modifizierung von Lignin oder ligninenthaltenden Materialien zur Verfügung zu stellen, z. B. zum Einsatz zur Herstellung von Holzzusammensetzungen oder Holzverbundstoffen wie z. B. "fiber board" aus zerkleinertem Holz oder "particle board" aus Holzspänen oder Holzstücken (→ Spanplatten, Sperrholz, Holzverbundstoff-Balken).

Aus der Literatur und Patentschriften wie z. B. WO 94/01488, WO 93/23477, WO 93/25622 und DE 30 37 992 C2 ist bekannt, daß Laccasen, Ligninperoxidasen oder Peroxidasen (allerdings ohne Mediatoren) zu diesem Zweck eingesetzt wurden. Nachteile sind die v.a. im Falle von Laccasen und Ligninperoxidasen vorhandene schwierige Herstellung dieser Enzyme und die geringen Ausbeuten auch bei gentechnisch veränderten Systemen, die langsamen Reaktionszeiten, die großen Enzymmengen, die eingesetzt werden müssen, um die dennoch unbefriedigende Performance zu erreichen, etc.

Es wurde nun völlig überraschend gefunden, daß auch hier das erfindungsmäßige Multikomponentensystem eine überlegene Performance zu den im Stand der Technik beschriebenen enzymatischen Systemen zur Polymerisation und/oder Modifizierung von Lignin und/oder ligninenthaltenden Materialien zeigt, d. h. die obige Aufgabe wird durch ein erweitertes enzymatisches Multikomponentensystem gelöst, enthaltend:

- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
- b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
- c) ggf. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
- d) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole),
- e) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine,
- f) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe,
- g) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenoether und/oder Olefine(Alkene),
- h) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der oben genannten Mediatoren des NO-, NOH-, HRN-OH-Typs, der Hydrazide, Urazole, Hydantoine, Oxokohlenstoffe oder kationradikalbildende Substanzen des Phenothiazintyps, des Phenoxazintyps oder des (R=N=N=R)-Typs (z. B. ABTS) oder von arylsubstituierten Alkoholen (Nichtphenole) wie z. B. Veratrylalkohol, oder Phenolabkömmlinge wie p-Hydroxycinnamic acid, 2,4-Dichlorphenol, p-Hydroxybenzol-Sulfonat, Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxy-benzaldehyd), p-Hydroxybenzoesäure, 5-Amino-2-Hydroxy-benzoesäure (5-Aminosalicylsäure) oder Radikalkationverbindungen nach "Wurster" oder Radikalanionen,
- i) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten NO-/NOH-/NRH-OH-Mediatoren.

Dabei wird das erfindungsmäßige Multikomponentensystem mit Lignin (z. B. Lignosulfonaten und/oder uneingedampfter oder eingedampfter Sulfitaablauge und/oder Sulfatlignin → "Kraftlignin", z. B. Indulin) und/oder ligninenthaltendem Material zusammengebracht. Das Lignin und/oder das ligninenthaltende Material kann entweder bei höheren pH-Werten vorinkubiert werden, d. h. bei pH-Werten über pH 8, bevorzugt bei pH-Werten zwischen 9.5 bis 10.5 bei 20

bis 100°C (vorzugsweise bei 60 bis 100°C) und daraufhin der pH-Wert unter pH 7 verschoben werden, je nach optimalem Wirk-pH-Bereich des Multikomponentensystems.

Bei z. B. alkalischem Wirkoptimum des Multikomponentensystems kann die Zusammengabe des Systems und Lignin und/oder ligninenthaltendem Material sofort ohne Vorbehandlung erfolgen. Die Vorbehandlung oder die Behandlung bei alkalischem pH hat den Zweck die wesentlich leichtere Löslichkeit des Lignins bei diesen höheren pH-Werten auszunutzen, was für den erfindungsgemäßen Einsatz von großem Vorteil ist, da dann ohne organische Lösungsmittel gearbeitet werden kann.

Die beschriebene Zusammengabe des Multikomponentensystems und Lignin und/oder ligninenthaltendem Material dient also hauptsächlich dem Zweck, durch Oxidation eine Aktivierung der Substrate (Polyphenylpropane) herbeizuführen, d. h. durch radikalische Polymerisierung (Modifizierung) das Lignin und/oder das ligninenthaltende Material in ein aktiviertes und aktives Bindemittel zu überführen, welches dann, zusammengebracht mit zu verbindenden (zu verklebenden) Holzfasern und/oder Holzteilen, unter Einwirkung von Druck und erhöhter Temperatur zu festen Holzverbundteilen wie die oben genannten Holzwerkstoffe, z. B. "fiber boards" oder "particle boards" aushärten kann.

Der Hauptvorteil liegt in der Verringerung oder Einsparung von normalerweise z. B. bei der Spanplattenherstellung zur "Verleimung" verwendeten Harnstoff-Formaldehydharzen, die neben toxikologischer Bedenken auch nur bedingt feuchtigkeitsbeständig sind oder Phenolformaldehydharzen, die ein ungünstiges Quellverhalten und lange Presszeiten (auch wiederum neben der toxikologischen Frage) zeigen.

Durch Zusatz von bestimmten chemischen Polymerisationskatalysatoren wie z. B. Polydiphenylmethyldiisocyanat (PMDI) und andere auch bei der Polymerisation von Lignin in ligninhaltigen Abwässern Verwendung findende Polymerisationskatalysatoren kann die polymerisierende und/oder modifizierende Wirkung des Multikomponentensystems weiter verstärkt werden. Solche Stoffe können Phenole, Phenolderivate oder andere phenolische Polycyclen mit einer Reihe von oxidierbaren Hydroxylgruppen sein.

Solche Polymerisationskatalysatoren z. B. sind vorzugsweise:

Alizarin, 5-Amino-2-hydroxy-benzoesäure, 3-Aminophenol, Brenzkatechin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Chinalizarin, 4-Chlor-1-naphthol, Coniferylalkohol, 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid, 3,5-Dichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,6-Diisopropylphenol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzhydrazin, 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxydiphenyl-methan, 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazol, 5-Indanol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Isopropyl-3-methylphenol, 5-Isopropyl-2-methylphenol, 4-Isopropylphenol, Laurylgallat, 2-Naphthol, 4-Nonylphenol, 3-(Pentadecyl)-phenol, 2-Propylphenol, 4-Propylphenol, Purpurin, Pyrogallol, 4-(1,1,3,3-Tetra-methylbutyl)-phenyl, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 3,4,5-Trimethylphenol, 6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd, 1-Naphthol, Nordihydroguaiarsäure, Octylgallat, Silibinin, 3,4,6-Trihydroxybenzoesäureoctylester, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Ethoxyquin, 1-Aminoanthraquinon, 2-Amino-5-chlorobenzophenon, 4-Aminodiphenyl-amin, 7-Amino-4-hydroxy-2-naphthalensulfonsäure, 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol, Benzanthron, Trioctyltrimellitat, trans-Chalcon, Bis-(4-amino-phenyl)-aminsulfat, 2,2'-Ethylidenbis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2-Bis-(2,6-dibrom-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bismarck Brown Y, 1-Bromonaphthalen, 4-Butylanilin, 2-tert.-butyl-5-methylphenol, 1-Chloroanthrachinon, 2-Chloroanthrachinon, Triallyl-1,3,5-benzoltricarboxylat, 1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Pentaerythrityltriacrylat, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, trans,cis Cycloodeca-1,5,9-trien, Pentaerythritoltetrabenzoat, 4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dichlorophenol), 4,4'-Isopropyliden-bis-(2,6-dibromphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2-(2,6-dibrom-phenoxy)ethanol, 2,2'-Etylidenbis-4,6-di-tert.-butyl-phenol), 3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl, 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl, Syringaldazin, 4,4'-Dimethoxytriphenylmethan, Di-sec. Butylphenol.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Stoffe, die mehrere Hydroxylgruppen besitzen wie: Ellagsäure, Gallussäure, Gallein, Gallangin, Myo-Inositol, Morin Nitranilsäure, Phenolphthalein, Purpurin, Purpurogallin, Quinizarin, Chrysazin, Quercitin, Quinhydrin, Chloranilsäure, Carmin, Rhodizonsäure, Croconsäure, Mellitidsäure, Hematoxin, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Pyrogallol Red, 1-Nitrophloroglucinol, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, Hexaoxocyclohexanooctahydrat, 5,7-Dihydroxyflavanon, 3',4'-Dihydroxy-flavanon, Glyoxalhydrat, 1,3,5-Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanursäure, Chinalizarin, 2,4,5-Trihydroxybenzamin.

III) Einsatz des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems als enzymatisches Deinking-System und/oder "colour stripping"-System zur Entfärbung von gefärbtem Altpapier

Unter Deinken, wie es heute noch durchweg als Flotationsdeinken konventionell betrieben wird, versteht man im Prinzip ein zweistufiges Verfahren.

Ziel ist die Entfernung von Druckerschwärze und anderen Farbpartikeln aus Altpapier, wobei als Altpapier meistens die sogenannte "Haushaltssammelware", die hauptsächlich aus Zeitungen und Illustrierten besteht, zum Einsatz kommt.

Die erste Behandlungsstufe dient v.a. zur mechanisch/chemischen Entfernung der an den Papierfasern haftenden Farbpartikel. Dies geschieht durch "Zurückführen" des Papiers in einen einheitlichen Faserbrei, d. h. durch Aufschlagen (Zerkleinern) des Altpapiers in sogenannten Pulpn, Trommeln o. ä. unter gleichzeitiger Zugabe von ablöseverstärkenden und vergilbungsverhindernden und damit auch bleichenden Chemikalien wie Natronlauge, Fettsäure, Wasserglas und Wasserstoffperoxid (H₂O₂).

Dabei dient die Fettsäure als sogenannter Sammler der Farbpartikel, in der zweiten Behandlungsstufe, der Flotation, auch als Schaumerzeuger.

Die Flotation wird nach dem Aufschlagen des Altpapiers und einer bestimmten Einwirkzeit der genannten Chemikalien durch Einblasen von Luft in spezielle Flotationsbehältnisse vorgenommen.

Dabei lagern sich die Farbpartikel an die Schaumblasen an und werden mit diesen ausgetragen, d. h. die Farbe wird von den Papierfasern getrennt.

Heute bevorzugt man eine "Fahrweise" in neutralerem pH-Milieu, was den Einsatz von bestimmten Detergentien anstelle der Fettsäure nötig macht.

5 Aus der Literatur (WO 91/14820, WO 92 20857) ist der Einsatz eines Oxidoreduktase-, bzw. Laccase-Systems bekannt, das sich v.a. durch den Zusatz von speziellen Substanzen auszeichnet, die zum einen hauptsächlich das pH-Wirkoptimum der Laccase von *Trametes versicolor*, welches normalerweise im pH-Bereich von ca. pH 4–5 liegt, in den schwach alkalischen Bereich (pH 8 bis 8.7) verschieben, was für den Einsatz als Deinksystem wegen der unter pH 7 auftretenden CaSO_4 -Problematik dringend vorgegeben ist, und zum anderen die Laccasewirkung nicht in eine polymerisierende oder rein depolymerisierende Wirkungsweise "hin optimieren", sondern nur eine gewisse Quellung der Fasern verursachen.

Diese ist aber (wie auch eine der Hauptwirkungen der Natronlauge in den rein chemischen Deinksystemen) als Ablösemechanismus für die Farbpartikel ein Hauptperformancemerkmal. Als einziger weiterer Zusatz zu diesem enzymatischen System mit Oxidoreduktasen sind ggf. in geringen Mengen Reduktionsmittel und Detergentien zur Schaumerzeugung nötig. Nahezu alle in Frage kommenden Detergentien haben auch farbablösende Wirkung. Daneben bewirkt in konventionellen Deinksystemen der Einsatz von Natronlauge und Peroxid Weißesteigerungen durch die Bleichwirkung dieser Chemikalien. Diese Bleichwirkung ist mit dem Enzymsystem nach Stand der Technik systembedingt nicht erreichbar.

Es wurde nun völlig überraschenderweise gefunden, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem durch eine geeignete Auswahl der Komponenten die Effizienz der anderen enzymatischen Deinksysteme v.a. mit Oxidoreduktasen bei ligninhaltigem Deinkstoff übertrifft und v.a. den Vorteil der Bleichwirkung der rein chemischen Systeme zumindest z. T. kompensiert, d. h. es kann ein System zur Verfügung gestellt werden, daß die Möglichkeit des umweltfreundlichen Deinkens bei neutralem pH-Wert, dadurch bessere Nachbleichbarkeit, bessere Stoffeigenschaften etc. bei ähnlich guter Performance, wie sie rein chemische Systeme zeigen, bieten kann.

Als weitere Anwendung, die z. B. als Vorbehandlung vor einem Deinkprozeß oder separat zur Entfärbung von gefärbtem Altpapier eingesetzt werden kann, ist das "colour stripping" von Altpapier bekannt. Diese Verfahren werden bei solchen gefärbten Altpapieren angewendet, die ansonsten schwer zu recyceln sind.

Konventionell wird die Entfärbung (Bleiche) mit Bleichmitteln wie Chlordioxid, H_2O_2 , O_2 , Na-Hydrogensulfit, Formamidinsulfinsäure (FAS), u. a. oder entsprechenden Kombinationen durchgeführt. Ebenfalls ist die enzymatische Vorbehandlung von chemischen Bleichstufen, meistens mit Cellulasen, Xylanasen oder entsprechenden Kombinationen bekannt, die aber höchstens zu Weißesteigerungen im Vergleich zu diesen rein chemischen Methoden von ca. 3 bis 4 Punkten führt, wobei Chlordioxid wegen der Umweltrelevanz problematisch ist. (J.A. Serra et al; 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, 1997, 100.1).

Neben der weiterhin nicht ausreichenden Weißesteigerung dieser Systeme ist auch der entsprechend zu erreichende Farbbort von Wichtigkeit.

35 Es wurde nun völlig überraschenderweise gefunden, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem die Nachteile der Systeme des Stands der Technik nicht aufweist d. h. die obigen Aufgaben werden durch ein erweitertes enzymatisches Multikomponentensystem gelöst, enthaltend:

- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
- 40 b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
- c) ggf. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
- d) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole),
- 45 e) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine,
- f) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe,
- g) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenolether und/oder Olefine(Alkene),
- 50 h) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der oben genannten Mediatoren des NO-, NOH-, HRN-OH-Typs, der Hydrazide, Urazole, Hydantoine, Oxokohlenstoffe oder kationradikalbildende Substanzen des Phenothiazintyps, des Phenoxazintyps oder des (R=N-N=R)-Typs (z. B. ABTS) oder von arylsubstituierten Alkoholen (Nichtphenole) wie z. B. Veratrylalkohol, oder Phenolabkömmlinge wie p-Hydroxycinnamic acid, 2,4-Dichlorphenol, p-Hydroxybenzol-Sulfonat, Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxy-benzaldehyd), p-Hydroxybenzoesäure, 5-Amino-2-Hydroxy-benzoesäure (5-Aminosalicilsäure) oder Radikalkationverbindungen nach "Wurster" oder Radikalanionen,
- 55 i) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten NO-/NOH-/NRH-OH-Mediatoren.

60 Dabei kann auch die oben erwähnte Zugabe der speziellen Substanzen, meistens phenolischer Natur und insbesondere mit mehreren Hydroxylgruppen, die auch bei der enzymatischen Abwasserbehandlung und generellen Polymerisationsreaktionen wie bei der Erzeugung von Binder/Kleber aus Lignin oder ligninenthaltenden Stoffen v.a. zur Herstellung von Holzverbundstoffen als Polymerisationskatalysatoren Verwendung finden können, eine weitere Verbesserung der Druckfarbablösung bzw. Bleiche von gefärbten Altpapier bewirken. Solche Verbindungen sind z. B.:

65 Alizarin, 5-Amino-2-hydroxy-benzoesäure, 3-Aminophenol, Brenzkatechin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Chinalizarin, 4-Chlor-1-naphthol, Coniferylalkohol, 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid, 3,5-Dichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxydichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxydichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxydichlor-4-hydroxyanilin, 2,6-Diisopropylphenol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzhydrazin, 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon, 2,6-Di-

tert.-butyl-4-methylphenol, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxydiphenyl-methan, 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazol, 5-Indanol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Isopropyl-3-methylphenol, 5-Isopropyl-2-methylphenol, 4-Isopropylphenol, Laurylgallat, 2-Naphthol, 4-Nonylphenol, 3-(Pentadecyl)-phenol, 2-Propylphenol, 4-Propylphenol, Purpurin, Pyrogallol, 4-(1,1,3,3-Tetra-methylbutyl)-phenyl, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 3,4,5-Trimethylphenol, 6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd, 1-Naphthol, Nordihydrogualaretsäure, Octylgallat, Silibinin, 3,4,6-Trihydroxybenzoesäureoctylester, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Ethoxyquin, 1-Aminoanthraquinon, 2-Amino-5-chlorobenzophenon, 4-Aminodiphenyl-amin, 7-Amino-4-hydroxy-2-naphthalensulfonsäure, 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol, Benzanthron, Trioctyltrimellitat, trans Chalcon, Bis-(4-amino-phenyl)-aminsulfat, 2,2'-Ethyldienbis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2-Bis-(2,6-dibrom-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bismarck Brown Y, 1-Bromonaphthalen, 4-Butylanilin, 2-tert.-butyl-5-methylphenol, 1-Chloroanthrachinon, 2-Chloroanthrachinon, Triallyl-1,3,5-benzoltricarboxylat, 1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Pentaerythrityltriacylat, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, trans,cis-Cyclooctadeca-1,5,9-trien, Pentaerythritoltetrabenzoat, 4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dichlorophenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dibromphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2-(2,6-dibrom-phenoxy)ethanol, 2,2'-Etyldienbis-4,6-di-tert.-butyl-phenol), 3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl, 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl, Syringaldazin, 4,4'-Dimethoxytriphenylmethan, Di-sec. Butylphenol.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Stoffe, die mehrere Hydroxylgruppen besitzen wie: Ellagsäure, Gallussäure, Gallein, Gallangin, Myo-Inositol, Morin, Nitransilsäure, Phenolphthalein, Purpurin, Purpurogallin, Quinizarin, Chrysazin, Quercitin, Quinhydrin, Chloranilsäure, Carmin, Rhodizonsäure, Croconsäure, Melliticsäure, Hematoxin, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Pyrogallol Red, 1-Nitrophloroglucinol, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, -5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, Hexaoxocyclohexanoctahydrat, 5,7-Dihydroxyflavanon, 3',4'-Dihydroxy-flavanon, Glyoxalhydrat, 1,3,5-Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanursäure, Chinalizarin, 2,4,5-Trihydroxybenzamin.

IV) Einsatz des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems als Oxidationssystem in der organischen Synthese

In den letzten Jahren wurden verstärkt Enzyme auch für chemische Umsetzungen in der organischen Synthese verwendet.

In: Preperative Biotransformations, (Whole Cell and Isolated Enzymes in Organic Synthesis, S.M. Roberts; K. Wiggins; G. Casy, J. Wiley & Sons Ltd. 1992/93; Organic Synthesis With Oxidative Enzymes, H.L. Holland; VCH, 1992; Biotransformation in Organic Chemistry, K. Faber; Springer Verlag, 1992 sind einige Beispiele zusammengestellt, die eine Auswahl von oxidativen Reaktionen zeigen, die mit enzymatischen Systemen durchgeführt werden können:

1) Hydroxylierungsreaktionen

- a) Synthese von Alkoholen,
- b) Hydroxylierung von Steroiden,
- c) Hydroxylierung von Terpenen,
- d) Hydroxylierung von Benzolen,
- e) Hydroxylierung von Alkanen,
- f) Hydroxylierung von aromatischen Verbindungen,
- g) Hydroxylierung von Doppelbindungen,
- h) Hydroxylierung von unaktivierten Methylgruppen,
- i) Dihydroxylierung von aromatischen Verbindungen.

2) Oxidation von ungesättigten Aliphaten

- a) Herstellung von Epoxiden,
- b) Herstellung von Verbindungen über Epoxierung,
- c) Herstellung von Arenoxiden,
- d) Herstellung von Phenolen,
- e) Herstellung von cis Dihydrodiolen.

3) Baeyer-Villiger Oxidationen

- a) Baeyer-Villiger Conversion von Steroiden.

4) Oxidation von Heterocyclen

- a) Transformation von organischen Sulfiden,
- b) Oxidation von Schwefelverbindungen,
- c) Oxidation von Stickstoffverbindungen (Bildung von N-Oxiden etc.),
- d) Oxidation von anderen Heteroatomen.

5) Kohlenstoff-Kohlenstoff Dehydrogenierungen

- a) Dehydrogenierung von Steroiden.

6) Andere Oxidationsreaktionen

- a) Oxidation von Alkoholen und Aldehyden,
- b) Oxidation von aromatischen Methylgruppen zu Aldehyden,
- 5 c) Oxidative Kupplung von Phenolen,
- d) Oxidativer Abbau von Alkylketten (β -Oxidation etc.),
- e) Bildung von Peroxiden oder Perverbindungen,
- f) Initiierung von Radikalkettenreaktionen.

10 Auch hier wurde völlig überraschenderweise gefunden, daß man mit Hilfe des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems eine Vielzahl von Oxidationsreaktionen aus der oben gezeigten beispielhaften Aufzählung ausführen kann, d. h. die obige Aufgabe wird durch ein erweitertes enzymatisches Multikomponentensystem gelöst, enthaltend:

- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
- 15 b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
- c) ggf. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
- 20 d) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole),
- e) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine, f) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe,
- g) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenolether und/oder Olefine(Alkene),
- 25 h) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der oben genannten Mediatoren des NO-, NOH-, HRN-OH-Typs, der Hydrazide, Urazole, Hydantoine, Oxokohlenstoffe oder kationradikalbildende Substanzen des Phenothiazintyps, des Phenoxazintyps oder des (R=N=N=R)-Typs (z. B. ABTS) oder von arylsubstituierten Alkoholen (Nichtphenole) wie z. B. Veratrylalkohol, oder Phenolabkömmlinge wie p-Hydroxycinnamic acid, 2,4-Dichlorphenol, p-Hydroxybenzol-Sulfonat, Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxy-benzaldehyd), p-Hydroxybenzoesäure, 30 5-Amino-2-Hydroxy-benzoesäure (5-Aminosalicylsäure) oder Radikalkationverbindungen nach "Wurster" oder Radikalanionen,
- i) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten NO-/NOH-/NRH-OH-Mediatoren.

35 Die in den Beispielen nicht aufgeführten Reaktionen beschränken nicht die Einsetzbarkeit des Systems.

V) Einsatz des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems bei der enzymatischen Kohleverflüssigung

40 Auf diesem Gebiet kann man von folgendem Stand der Technik ausgehen:
Vorläufige Untersuchungen zeigen die prinzipielle Möglichkeit, Braun- oder Steinkohle mit Hilfe von in vivo Behandlung mit z. B. Weißfäulepilzen wie Phanerochaete chrysosporium anzugreifen und zu verflüssigen (Inkubationszeit mehrere Wochen/Bioengineering 4.92.8 Jg.).

Die mögliche Struktur von Steinkohle zeigt ein dreidimensionales Netzwerk von polycyclischen, aromatischen Ringsystemen mit einer "gewissen" Ähnlichkeit zu Ligninstrukturen.

45 Als Cofaktor neben den lignolytischen Enzymen nimmt man Chelatsubstanzen (Siderophoren, wie Ammoniumoxalat) und Biotenside an.

- 1) Bisher sind nur wirkungsvolle Kohleverflüssigungssysteme als in vivo Systeme bekannt, (mit ligninabbauenden Organismen v.a. Weißfäulepilzen), bzw. Systeme mit Oxidoreduktasen plus Mediatoren:
50 → WO 94/29510; WO 96/18770.
- 2) Es ist bewiesen, daß grundsätzlich Weißfäulepilze, die in der Lage sind, in vivo Lignin abzubauen, auch in Kultur Kohle verflüssigen können.
- 3) Kohle: Braun- wie Steinkohle sind aus Holz durch chemisch/physikalische "Einwirkungen" entstanden, haben daher zumindest ähnliche chemische Strukturen, wie sie auch im Lignin vorkommen.
- 55 4) Bei der Verflüssigung von Kohle durch Weißfäulepilze wird zum einen eine Alkalisierung des pH-Wertes während des Wachstums "auf Kohle" festgestellt, zum anderen eine Ausscheidung von siderophoren-ähnlichen Chelatbildnern, d. h. bekanntermaßen Stoffe, die eine Verflüssigung von Kohle positiv beeinflussen können.

60 Hauptgrund für eine ökonomisch sinnvolle technische Umsetzung der Kohleverflüssigung ist die Nachfrage der Industrie nach flüssigen alternativen Energieträgern v.a. unter dem Zukunftsgesichtspunkt immer geringer werdender Mengen an anderen fossilen Energieträgern wie Öl und Gas bei gleichzeitig zunehmendem Bedarf an Energie, wobei andere Alternativen wie Kernverschmelzung u. a. noch nicht zur Verfügung stehen werden.

Es wurde auch hier völlig überraschenderweise gefunden, daß mit Hilfe des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems eine Verflüssigung von z. B. Braunkohle mit besserer Performance als mit den herkömmlichen enzymatischen Oxidoreduktasesystemen möglich ist, d. h. die obige Aufgabe wird durch ein erweitertes enzymatisches Multikomponentensystem gelöst, enthaltend:

- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,

- b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
- c) ggf. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
- d) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole),
- e) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine,
- f) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe,
- g) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenoether und/oder Olefine(Alkene),
- h) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der oben genannten Mediatoren des NO-, NOH-, HRN-OH-Typs, der Hydrazide, Urazole, Hydantoine, Oxokohlenstoffe oder kationradikalbildende Substanzen des Phenothiazintyps, des Phenoxazintyps oder des (R=N-N=R)-Typs (z. B. ABTS) oder von arylsubstituierten Alkoholen (Nichtphenole) wie z. B. Veratrylalkohol, oder Phenolabkömmlinge wie p-Hydroxycinnamic acid, 2,4-Dichlorphenol, p-Hydroxybenzol-Sulfonat, Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxy-benzaldehyd), p-Hydroxybenzoesäure, 5-Amino-2-Hydroxy-benzoesäure (5-Aminosalycilsäure) oder Radikalkationverbindungen nach "Wurster" oder Radikalanionen,
- i) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten NO-/NOH-/NRH-OH-Mediatoren.

Genauere Beschreibung des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems in Bezug auf die verschiedenen Anwendungen:

D) Einsatz bei der enzymatischen Abwasserbehandlung, z. B. von Schleiferei-Abwasser aus der Papierindustrie

Da in dieser Anwendung kein Ligninabbau erwünscht ist, sondern eine Aufpolymerisierung von im Abwasser enthaltenem Lignin oder Ligninbestandteilen, wird das erfindungsmäßige Multikomponentensystem mit geringerer Dosage der Komponenten und/oder anderen Komponenten und mit Zusatz von Polymerisationskatalysatoren eingesetzt.

Als eine Komponente des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems wird Enzym, bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor*, *Trametes spec.*, *Trametes villosa*, *Collybia spec.*, *Fomes spec.*, *Agaricus spec.*, *Lentinus spec.*, *Pleurotus spec.*, *Pleurotus ostratus*, *Rhizoctonia spec.*, *Rhizoctonia solani*, *Aspergillus spec.*, *Neurospora spec.*, *Podosporia spec.*, *Phlebia spec.*, *Phlebia radiata*, *Coriolus spec.*, *Coriolus hirsitus*, *Myceliophthora spec.*, *Myceliophthora thermophila*, *Botrytis spec.*, u. a. in einer Konzentration von 5 bis 500 IU pro Liter Abwasser, bevorzugt 5 bis 100 IU Enzym pro Liter Abwasser eingesetzt (1 IU = Umsatz von 1 µmol Syringaldazin/min/ml Enzym, pH 5).

Desweiteren wird vorzugsweise Peroxidase, z. B. aus Horseradish oder aus Pilzen, z. B. *Fusarium spec.*, *Arthromyces spec.*, *Arthromyces ramosus*, *Humicola spec.*, *Coprinus spec.*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Rhizopus spec.*, *Mucor spec.*, Bakterien, z. B. *Streptomyces spec.*, *Bacillus spec.*, *Streptococcus spec.*, *Pseudomonas spec.*, etc. eingesetzt in einer Konzentration von im Falle von z. B. Peroxidase aus Horseradish (z. B. Sigma P8250/ca. 175 IU pro mg Lyophilisat) von 0.05 bis 20 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt 0.05 bis 10 mg pro Liter Abwasser (1 IU = ca. Umsatz von 72 µmol ABTS pro min bei pH 6 und 20°C).

Vorzugsweise wird die Behandlung des Schleiferei-Abwassers durch das erfindungsmäßige Multikomponentensystem in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem O₂-Überdruck und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, vorzugsweise pH 3–6, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40–95°C durchgeführt.

Als weiterer Faktor wird als Oxidationsmittel vorzugsweise Luft, O₂ (Laccase) oder H₂O₂ (Peroxidase), bei H₂O₂ in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro Liter Abwasser (100%ige Ware), vorzugsweise 0.05 bis 50 mg pro Liter Abwasser zugesetzt.

Als weiterer Faktor werden Mediatoren in Ein- oder Mehrzahl in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 50 mg pro Liter Abwasser eingesetzt.

Als weiterer Faktor werden Comediatoren, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 20 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 5 mg pro Liter Abwasser eingesetzt.

Desweiteren werden zur Steigerung der Effizienz des Verfahrens und um weniger Fällmittel (meist Natriumaluminat/Aluminiumsulfat) einsetzen zu müssen, welche den Hauptkostenfaktor darstellen, Polymerisationskatalysatoren eingesetzt, meistens phenolische Substanzen bzw. Polycyclen mit mehreren oxidierbaren Hydroxylgruppen wie hier bevorzugt z. B. Purpurgallin. Diese Substanzen werden in einer Konzentration von 0.005 bis 200 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 50 mg pro Liter Abwasser eingesetzt.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Zu 190 ml Schleiferei-Abwasser werden nach Einstellung des Wassers auf pH 6 und Vortemperierung des Wassers in einem entsprechenden doppelwandigen Reaktionsgefäß auf 45°C folgende Lösungen gegeben:

1. Enzymlösung (Laccase aus *Trametes versicolor*): 1 mg in 0,1 ml Wasser.
2. Mediatorlösung: (N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin) 2 mg in 5 ml Wasser.
3. Comediatorlösung: (4-tert.-Butylurazol) 0.2 mg in 1 ml Wasser.
4. Polymerisationskatalysator: 0.1 mg Purpurgallin in 0.1 ml Wasser.

Die Reaktion wird durch Zugabe der Enzymlösung gestartet (Luft = 100 l /Std.) und das Volumen mit vorgewärmten

Abwasser auf 200 ml aufgefüllt.

Die Reaktion wird für 1 bis 4 Stunden fortgeführt, vorzugsweise 2 Stunden. Danach wird das Abwasser entweder nur
 5 filtriert, filtriert und mit 0.2%/0.2% oder 0.5%/0.5% Aluminiumsulfatlösung/Natriumaluminatlösung, jeweils 10 Gew.-
 %ig gefällt im Vergleich zum unbehandelten Nullwert. Das Lignin, welches normalerweise im Schleifereiwasser ohne
 Behandlung im Bereich von 600 bis 900 mg Lignin pro Liter vorhanden ist, wird durch photometrische Bestimmung bei
 280 nm quantifiziert. Die Abnahme des Lignins ist ein Maß für die CSB-Reduktion und für die Effizienz des Systems.
 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

10

(ohne Polymerisationskatalysator)

Zu 190 ml Schleiferei-Abwasser werden nach Einstellung des Wassers auf pH 6 und Vortemperierung des Wassers in
 einem entsprechenden doppelwandigen Reaktionsgefäß auf 45°C folgende Lösungen gegeben:

15

1. Enzymlösung (Laccase aus *Trametes versicolor*): 1 mg in 0,1 ml Wasser.
2. Mediatorlösung (N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin) 2 mg in 5 ml Wasser.
3. Comediatorlösung (4-tert.-Butylurazol) 0.2 mg in 1 ml Wasser.

20 Die Reaktion wird durch Zugabe der Enzymlösung gestartet (Luft: 100 l /Std.) und das Volumen mit vorgewärmten
 Abwasser auf 200 ml aufgefüllt.

Die Reaktion wird für 1 bis 4 Stunden fortgeführt, vorzugsweise 2 Stunden. Danach wird das Abwasser entweder nur
 25 filtriert, filtriert und mit 0.2%/0.2% oder 0.5%/0.5% Aluminiumsulfatlösung/Natriumaluminatlösung, jeweils 10 Gew.-
 %ig gefällt im Vergleich zum unbehandelten Nullwert. Das Lignin, welches normalerweise im Schleifereiwasser ohne
 Behandlung im Bereich von 600 bis 900 mg Lignin pro Liter vorhanden ist, wird durch photometrische Bestimmung bei
 280 nm quantifiziert. Die Abnahme des Lignins ist ein Maß für die CSB-Reduktion und für die Effizienz des Systems.
 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 3

30

Zu 190 ml Schleiferei-Abwasser werden nach Einstellung des Wassers auf pH 8.5 und Vortemperierung des Wassers
 in einem entsprechenden doppelwandigen Reaktionsgefäß auf 45°C folgende Lösungen gegeben:

1. Enzymlösung (Peroxidase aus Horseradish): 1 mg in 0,1 ml Wasser.
- 35 2. Mediatorlösung (N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin): 2 mg in 5 ml Wasser.
3. Comediatorlösung (4-tert.-Butylurazol): 0.2 mg in 1 ml Wasser.
4. Polymerisationskatalysator: 0.1 mg Purpurgallin in 0.1 ml Wasser.

Die Reaktion wird durch Zugabe von Lösung Oxidationsmittel \rightarrow H_2O_2 gestartet; es werden 3.3 mg H_2O_2 (30%ige
 40 Ware) in 0.1 ml Wasser zugegeben und das Volumen mit vorgewärmtem Abwasser auf 200 ml aufgefüllt.

Die Reaktion wird für 1 bis 4 Stunden fortgeführt, vorzugsweise 2 Stunden. Danach wird das Abwasser entweder nur
 45 filtriert, filtriert und mit 0.2%/0.2% oder 0.5%/0.5% Aluminiumsulfatlösung/Natriumaluminatlösung, jeweils 10 Gew.-
 %ig gefällt im Vergleich zum unbehandelten Nullwert. Das Lignin, welches normalerweise im Schleifereiwasser ohne
 Behandlung im Bereich von 600 bis 900 mg Lignin pro Liter vorhanden ist, wird durch photometrische Bestimmung bei
 280 nm quantifiziert. Die Abnahme des Lignins ist ein Maß für die CSB-Reduktion und für die Effizienz des Systems.
 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

50

55

60

65

Tabelle 1

Behandlung	Restlignin n. 2Std. (0-Wert = 600 mg /Liter)	
ohne Behandlung (filtriert)	800 mg/l	5
ohne Behandlung (filtriert/gefällt*)	720 mg/l	10
mit Behandlung (Laccase) (filtriert/gefällt*) mit Polym.Kat. **	170 mg/l	15
Vergleichsbehandlung: mit 25000 IU Laccase pro Liter Abwasser (ohne Med. und Comed.) (filtriert/gefällt*) mit Polym.Kat. **	250 mg/l	20
mit Behandlung (Peroxidase) (filtriert/gefällt*) mit Polym.Kat. **	180 mg/l	25
mit Behandlung (Laccase) (filtriert/gefällt*) ohne Polym.Kat. **	200 mg/l	30
mit Behandlung (filtriert/gefällt*) mit Polym. Kat. ** (Laccase) (Versuch: Polymerisierung und/oder Modifizierung von Lignin /siehe unten)	160 mg/l	35
*gezeigt sind nur die 0.5%/0.5%-Fällungen ** Polymerisationskatalysator		40

Des weiteren kann das erfindungsmäßige System zur Entfärbung von Abwässern z. B. der Textilindustrie, eingesetzt werden. Als Modellsystem dient die Bleiche von Direkt Blau 1 (Entfärbung bei 610 nm).
Die Erfindung ist in Beispiel 3a näher beschrieben:

Beispiel 3a

(Entfärbung von Direkt Blau 1)

In eine Küvette werden gegeben (Endkonzentrationen in der Küvette/Endvolumen in der Küvette: 3 ml):
0.05 mMol/l Acetatpuffer pH 5 (Laccase); 0.05 mMol/l Phosphatpuffer pH 7.5 (Peroxidase)
10 µMol/l Mediator (N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin)
0.1 µMol Comediator (4-tert.-Butylurazol)
0.1 U/ml Laccase aus Trametes versicolor, bzw. 0.2 U Peroxidase (Horseradish).
Nach dem Hinzufügen des Enzyms wird die Mischung ca. 10 Sekunden mit einer Pipettenspitze gerührt und dann die Abnahme der Farbe über 10 min verfolgt.
Tabelle 1a zeigt die Ergebnisse:

Tabelle 1a

	Mediator	Comediator	OD _{0 min}	OD _{10 min}
5	1-Nitroso-2-naphtol-3,6-disulfonsäure	----	0.98	0.40
10	(+Laccase) (Vergleich)			
15	N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin (+Laccase)	4-tert.-Butylurazol	0.97	0.30
20	N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin (+ Peroxidase)	4-tert.-Butylurazol	0.99	0.28
25				

III) Einsatz bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen

Da auch in dieser Anwendung kein Ligninabbau erwünscht ist, sondern eine Aufpolymerisierung und/oder Modifizierung von Lignin oder ligninenthaltenden Materialien, wird das erfindungsmäßige Multikomponentensystem mit geringerer Dosage der Komponenten und/oder anderen Komponenten und mit Zusatz von Polymerisationskatalysatoren eingesetzt.

Da es sich herausgestellt hat, daß die Polymerisation von Lignin in z. B. Holzschliffabwasser (Schleifereiabwasser) ein gutes System zur Beurteilung von genereller Polymerisierungseigenschaft auch für den Anwendungszweck als Multikomponentensystem bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen darstellen kann, wurden als Versuche der gleiche Versuchsansatz wie bei den Abwasserversuchen gewählt. Dabei ist aus den oben genannten Patentschriften WO 94/01488, WO 93/25622 und WO 93/23477 und DE 30 37 992 C2 bekannt, daß z. B. bei der Herstellung von "particle board" der durch Polymerisation und Lösen von Lignin hergestellte Binder durch Spraysen in einer Menge von ca. 40 bis 100 g pro kg Holzfasermaterial auf dieses aufgebracht wird und das entsprechende Pressen des Materials bei einem Druck von ca. 20–40 kg/cm² für ca. 2–4 Minuten bei Erhöhung der Temperatur von ca. 35 auf 190°C innerhalb von ca. 20 Sekunden erfolgt. Dabei können allerdings auch die beim Pressen nötigen Drücke und Temperaturen wesentlich geringer, und eine nachfolgende Aushärtung des Binder/Holzfasergermischtes durch weitergehende enzymkatalysierte Reaktionen erwünscht sein.

Zur Beurteilung der Polymerisationseigenschaften des Multikomponentensystems für diesen Anwendungszweck wird – wie oben erwähnt – das oben beschriebene Ligninentfernungssystem aus Schleifereiabwasser als Modellsystem verwendet. Als eine Komponente des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems wird Enzym, bevorzugt Peroxidase aus Horseradish in einer Konzentration von 0.05 bis 20 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt 0.05 mg bis 10 mg Enzym pro Liter Abwasser eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Behandlung des Schleiferei-Abwassers durch das erfindungsmäßige Enzym-Komponentensystem in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem O₂-Überdruck und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, vorzugsweise pH 3–6, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40–95°C durchgeführt.

Als weiterer Faktor wird als Oxidationsmittel vorzugsweise Luft, O₂ (Laccase) oder H₂O₂ (Peroxidase) in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro Liter Abwasser (100%ige Ware), vorzugsweise 0.05 bis 50 mg pro Liter Abwasser zugesetzt.

Als weiterer Faktor werden Mediatoren in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 50 mg pro Liter Abwasser eingesetzt.

Als weiterer Faktor werden Comediators in einer Konzentration von 0.005 bis 20 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 5 mg pro Liter Abwasser eingesetzt.

Desweiteren werden zur Steigerung der Effizienz des Verfahrens und um weniger Fallmittel (meist Natriumaluminat/Aluminiumsulfat) einsetzen zu müssen, welche den Hauptkostenfaktor darstellen, Polymerisationskatalysatoren eingesetzt, meistens phenolische Substanzen bzw. Polycyclen mit mehreren oxidierbaren Hydroxylgruppen wie hier bevorzugt z. B. Purpurogallin.

Diese Substanzen werden in einer Konzentration von 0.005 bis 200 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 50 mg pro Liter Abwasser eingesetzt.

Beispiel 4

(ohne Polymerisationskatalysator)

Zu 190 ml Schleiferei-Abwasser werden nach Einstellung des Wassers auf pH 6 und Vortemperierung des Wassers in einem entsprechenden doppelwandigen Reaktionsgefäß auf 45°C folgende Lösungen gegeben: 5

1. Enzymlösung (Laccase aus *Trametes versicolor*): 1 mg in 0,1 ml Wasser.
2. Mediatorlösung (Hexanohydroxamsäure) 2 mg in 5 ml Wasser.
3. Comediatorlösung (Glyoxylsäure) 0.2 mg in 1 ml Wasser. 10

Die Reaktion wird durch Zugabe der Enzymlösung gestartet (Luft: 100 l /Std.) und das Volumen mit vorgewärmten Abwasser auf 200 ml aufgefüllt.

Die Reaktion wird für 1 bis 4 Stunden fortgeführt, vorzugsweise 2 Stunden. Danach wird das Abwasser entweder nur filtriert, filtriert und mit 0.2%/0.2% oder 0.5%/0.5% Aluminiumsulfatlösung/Natriumaluminatlösung, jeweils 10 Gew.-%ig gefällt im Vergleich zum unbehandelten Nullwert. Das Lignin, welches normalerweise im Schleifereiwasser ohne Behandlung im Bereich von 600 bis 900 mg Lignin pro Liter vorhanden ist, wird durch photometrische Bestimmung bei 280 nm quantifiziert. Die Abnahme des Lignins ist ein Maß für die CSB-Reduktion und für die Effizienz des Systems. 15

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. 20

Beispiel 4a

Zu 190 ml Schleiferei-Abwasser werden nach Einstellung des Wassers auf pH 8.5 und Vortemperierung des Wassers in einem entsprechenden doppelwandigen Reaktionsgefäß auf 45°C folgende Lösungen gegeben: 25

1. Enzymlösung (Peroxidase aus Horseradish): 1 mg in 0,1 ml Wasser.
2. Mediatorlösung (Hexanohydroxamsäure): 2 mg in 5 ml Wasser.
3. Comediatorlösung (Glyoxylsäure): 0.2 mg in 1 ml Wasser.
4. Polymerisationskatalysator: 0.1 mg Purpurgallin in 0.1 ml Wasser. 30

Die Reaktion wird durch Zugabe von Lösung Oxidationsmittel \rightarrow H_2O_2 gestartet; es werden 3.3 mg H_2O_2 (30%ige Ware) in 0.1 ml Wasser zugegeben und das Volumen mit vorgewärmtem Abwasser auf 200 ml aufgefüllt.

Die Reaktion wird für 1 bis 4 Stunden fortgeführt, vorzugsweise 2 Stunden.

Danach wird das Abwasser entweder nur filtriert, filtriert und mit 0.2%/0.2% oder 0.5%/0.5% Aluminiumsulfatlösung/Natriumaluminatlösung, jeweils 10 Gew.-%ig gefällt im Vergleich zum unbehandelten Nullwert. Das Lignin, welches normalerweise im Schleifereiwasser ohne Behandlung im Bereich von 600 bis 900 mg Lignin pro Liter vorhanden ist, wird durch photometrische Bestimmung bei 280 nm quantifiziert. Die Abnahme des Lignins ist ein Maß für die CSB-Reduktion und für die Effizienz des Systems. 35

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. 40

IV) Einsatz als enzymatisches Deinksystem und Farbentfernungssystem für gefärbtes Altpapier

Auch bei dieser Anwendung ist kein Ligninabbau erwünscht, sondern eine Quellbeeinflussung der ligninhaltigen Fasern zum Lösen der anhaftenden Druckfarbpartikel ähnlich der Wirkung der Natronlauge beim konventionellen chemischen Deinken. Dem erfindungsmäßigen Multikomponentensystem werden neben den üblichen Komponenten wie Oxidoreduktase, Oxidationsmittel, Mediator, Comediator phenolischen Substanzen zugesetzt, die bei der Anwendung: Abwasserbehandlung bzw. Ligninpolymerisation/Modifikation als Polymerisationskatalysatoren dienen. Hier wurde überraschenderweise gefunden, daß diese Substanzen den pH-Wert des Enzymwirkoptimums verschieben und die Performance verbessern können. Ebenso wurde überraschenderweise gefunden, daß der Zusatz von Reduktionsmitteln, vorzugsweise Dithionit oder Bisulfit die Farbablösungseffizienz steigern kann. 45 50

Als eine Komponente des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems wird Enzym, bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor*, in einer Konzentration von 5 bis 5000 IU pro kg lutro Altpapier, bevorzugt 5 bis 1000 IU Enzym pro kg lutro Altpapier eingesetzt. Desweiteren wird bevorzugt Peroxidase aus Horseradish in einer Konzentration von 5 mg bis 5000 mg pro kg lutro Altpapier, bevorzugt 5 mg bis 1000 mg Enzym pro Liter Abwasser eingesetzt. 55

Vorzugsweise wird die Behandlung des Altpapiers zur Entfernung der Druckfarbpartikel durch das erfindungsmäßige Enzym-Komponenten-System in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem Überdruck (maximal 2 bar) und in einem pH-Bereich von 7 bis 11, vorzugsweise pH 7-9, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40-95°C durchgeführt. 60

Als weiterer Faktor wird als Oxidationsmittel vorzugsweise Luft/ O_2 (Laccase) oder H_2O_2 (Peroxidase) in einer Konzentration von 5 bis 5000 mg pro kg Altpapier (100%ige Ware), vorzugsweise 5 bis 1000 mg pro kg Altpapier zugesetzt.

Als weiterer Faktor werden Mediatoren in einer Konzentration von 5 bis 2000 mg pro kg Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 500 mg pro kg Altpapier eingesetzt. Als weiterer Faktor werden Comediatoren in einer Konzentration von 0.5 bis 200 mg pro kg Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 0.5 bis 50 mg pro kg Altpapier eingesetzt. 65

Desweiteren werden zur Steigerung der Effizienz des Verfahrens die oben erwähnten Verbindungen eingesetzt, wie phenolische Substanzen bzw. Polycyclen mit mehreren oxidierbaren Hydroxylgruppen, bevorzugt z. B. Bisphenol A.

Diese Substanzen werden in einer Konzentration von 1 bis 2000 mg pro kg Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 1 bis 500 mg pro kg Altpapier eingesetzt.

Deweiteren werden Reduktionsmittel eingesetzt mit Vorzug Na-Dithionit oder Na-Bisulfit in einer Konzentration von 0.1 bis 1000 mg pro kg Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 0.1 bis 200 mg pro kg Altpapier.

Zur Sammlung der Druckfarbpartikel werden handelsübliche Detergentien als Sammler eingesetzt, bevorzugt Incopur-Typen, z. B. Incopur RSGA in einer Konzentration von 1 bis 5000 mg pro kg Altpapier, bevorzugt von 1 bis 1000 mg pro kg Altpapier.

Ebenso können zur Verstärkung der Ablösewirkung bei manchen Altpapierzusammensetzungen weitere Enzyme wie Cellulasen und/oder Hemicellulasen (z. B. Xylanase und/oder Mannanasen etc.) und/oder Pektinasen und/oder Oxidoreduktasen und/oder Lipasen zugesetzt werden.

Im folgenden wird die Erfindung durch Beispiele näher beschrieben:

Beispiel 5

Ca. 10 kg Wasser (vorgewärmt auf ca. 45°C) werden in den Pulper einer Lamort-Labordeinking-Anlage gegeben und der pH-Wert mit Natronlauge (und/oder Schwefelsäure) so eingestellt daß nach Zugabe von 1.5 kg lutro Altpapier (50% Zeitung, 50% Illustrierte), die in in ca. 2 x 3 cm große Stücke geschnitten wurden und der weiterhin zugegebenen Systembestandteile ein pH-Wert von 8.0 bis 8.5 resultiert.

Diese Systembestandteile (pro kg lutro Altpapier) sind:

- a) 800 IU Laccase aus Trametes versicolor pro 100 ml Leitungswasser,
- b) 0.1 g N-Hydroxyphthalimid (Mediator) 100 ml Leitungswasser,
- c) 0.01 g Rhodanin (Comediator) pro 100 ml Leitungswasser,
- d) 0.1 g Bisphenol A pro 20 ml 0.1 mol NaOH,
- e) 0.02 g Na-Bisulfit pro 10 ml Leitungswasser,
- f) 0.5 g Incopur RSGA pro 100 ml Leitungswasser.

Der Pulper wird nach Zugabe der Systembestandteile a bis g während der Zugabe des Altpapiers gestartet. Danach wird mit ca. 45°C warmen Leitungswasser die Gesamtwassermenge von 15 kg eingestellt. Der Pulpvorgang wird für 10 Minuten fortgeführt. Danach wird der Faserbrei zur weiteren Reaktion in ein Warmhaltegefäß überführt und bei ca. 40–45°C für 15 bis 45 Minuten inkubiert. 100 g atro Stoff werden (nach dieser Inkubation) in einer Voith Flotationszelle auf ca. 20 l Gesamtvolumen mit Leitungswasser (45°C) aufgefüllt und für 10 bis 20 Minuten flотиert. Der Gutstoff wird abgelassen und von den daraus gefertigten Sohlen nach Trocknung in einem handelsüblichen Blattbildner die ISO Weiße und Helligkeit bestimmt.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Beispiel 6

Wie Beispiel 5: Anstelle des erfindungsgemäßen Multikomponentensystems wird nur Wasser eingesetzt. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Beispiel 7

Ca. 10 kg Wasser (vorgewärmt auf ca. 45°C) werden in den Pulper einer Lamort-Labordeinking-Anlage gegeben und der pH-Wert mit Natronlauge (und/oder Schwefelsäure) so eingestellt daß nach Zugabe von 1.5 kg lutro Altpapier (50% Zeitung, 50% Illustrierte), die in in ca. 2 x 3 cm große Stücke geschnitten wurden und der weiterhin zugegebenen Systembestandteile ein pH-Wert von 8.0 bis 8.5 resultiert.

Diese Systembestandteile (pro kg lutro Altpapier) sind:

- a) Peroxidase aus Horseradish, 5 mg pro 100 ml Leitungswasser,
- b) 0.1 g N-Hydroxyphthalimid (Mediator) 100 ml Leitungswasser,
- c) 0.01 g Rhodanin (Comediator) pro 100 ml Leitungswasser,
- d) 0.1 g Bisphenol A pro 20 ml 0.1 mol NaOH,
- e) 0.02 g Na-Bisulfit pro 10 ml Leitungswasser,
- f) 0.5 g Incopur RSGA pro 100 ml Leitungswasser.

Der Pulper wird nach Zugabe der Systembestandteile a bis g während der Zugabe des Altpapiers gestartet. Danach wird mit ca. 45°C warmen Leitungswasser die Gesamtwassermenge von 15 kg eingestellt. Der Pulpvorgang wird für 10 Minuten fortgeführt. Danach wird der Faserbrei zur weiteren Reaktion in ein Warmhaltegefäß überführt und bei ca. 40–45°C für 15 bis 45 Minuten inkubiert.

100 g atro Stoff werden (nach dieser Inkubation) in einer Voith Flotationszelle auf ca. 20 l Gesamtvolumen mit Leitungswasser (45°C) aufgefüllt und für 10 bis 20 Minuten flottiert. Der Gutstoff wird abgelassen und von den daraus gefertigten Sohlen nach Trocknung in einem handelsüblichen Blattbildner die ISO Weiße und Helligkeit bestimmt.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Beispiel 8 (Chemischer Ansatz)

Ca. 10 kg Wasser (vorgewärmt auf ca. 45°C) werden in den Pulper einer Lamort-Labordeinking-Anlage gegeben und 1.5 kg lutro Altpapier (50% Zeitung, 50% Illustrierte), die in in ca. 2 x 3 cm große Stücke geschnitten wurden, werden nach Zugabe folgender Chemikalien (bezogen auf lutro Stoff zugegeben):

- 1) 0.8 Gew.-% Seife (DR 3 Henkel),
- 2) 3.5% Wasserglas,
- 3) 2% Natronlauge (100%ig),
- 4) 1% H₂O₂ (100%ig).

Der Pulper wird schon während der Zugabe des Altpapiers gestartet. Danach wird mit ca. 45°C warmen Leitungswasser die Gesamtwassermenge von 15 kg eingestellt. Der Pulpvorgang wird für 10 Minuten fortgeführt. Danach wird der Faserbrei zur weiteren Reaktion in ein Warmhaltegefäß überführt und bei ca. 40–45°C für 15 bis 45 Minuten inkubiert. 100 g atro Stoff werden (nach dieser Inkubation) in einer Voith Flotationszelle auf ca. 20 l Gesamtvolumen mit Leitungswasser (45°C) aufgefüllt und für 10 bis 20 Minuten flотиert. Der Gutstoff wird abgelassen und von den daraus gefertigten Sohlen nach Trocknung in einem handelsüblichen Blattbildner die ISO Weiße und Helligkeit bestimmt. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2

System	% ISO Weiße
nur Wasser	51
Chemisches System	61
Laccase/Med./Comed.	57.5
Peroxidase/Med/Comed.	57
Vergleichssystem: Laccase (800000 IU/kg Altpapier + Bisphenol A+ Na-Bisulfit (0.1 bzw 0.02g/kg Altpapier), weitere Bedingungen, siehe WO 91/ 14820; WO 92/ 20857	54.5

Beispiele 8a/b zeigen den Versuch der Farbentfernung (Bleiche) von gefärbtem Altpapier:

Beispiel 8a/b

Ca. 1 kg Wasser (vorgewärmt auf ca. 45°C) werden in einen Teigknetter gegeben und der pH-Wert mit Natronlauge (und/oder Schwefelsäure) so eingestellt daß nach Zugabe von 150 g lutro gefärbtem (z. B. gelbem) Altpapier, das in in ca. 2 × 3 cm große Stücke geschnitten wurde und der weiterhin zugegebenen Systembestandteile ein pH-Wert von 8.0 bis 8.5 resultiert.

Diese Systembestandteile (pro 100 g lutro Altpapier) sind:

- a) Peroxidase aus Horseradish, 0.5 mg pro 10 ml Leitungswasser,
- a') Laccase aus Trametes versicolor 2500 IU pro 10 ml Leitungswasser (alternativ zu a),
- b) 0.01 g N-Hydroxyphthalimid (Mediator) pro 10 ml Leitungswasser,
- c) 0.001 g Rhodanin (Comediator) pro 10 ml Leitungswasser,
- d) 0.01 g Bisphenol A pro 10 ml Leitungswasser.

Der Teigknetter wird nach Zugabe der Systembestandteile a bis c während der Zugabe des Altpapiers gestartet. Danach wird mit ca. 45°C warmen Leitungswasser die Gesamtwassermenge von 1.5 kg eingestellt. Der Pulpvorgang wird für 10 Minuten fortgeführt. Danach wird der Faserbrei zur weiteren Reaktion in ein Warmhaltegefäß überführt und bei ca. 40–45°C für 45 bis 60 Minuten inkubiert.

Danach wird der Stoff gewaschen und der gebleichte Stoff einer konventionellen Bleiche unterzogen. Vom Gutstoff wird dann nach Trocknung der gefertigten Sohlen in einem handelsüblichen Blattbildner die ISO Weiße bestimmt. Tabelle 2a zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2a

	Mediator	Comediator	$\Delta+$ ISO Weiße
5	-----	-----	
10	(Cellulase) (25 U pro g atro Stoff)*		4%
15	N-Hydroxy- phthalimid (Laccase)	Rhodanin	8%
20	N-Hydroxy- phthalimid (Peroxidase)	Rhodanin	7%

* Behandlung 60 min , bei pH 4.5-5, 50 °C und ca. 10% Stoffdichte.

IV) Einsatz als Oxidationssystem in der organischen Synthese

Aus der Vielzahl der Einsatzmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Multikomponentensystems wie Hydroxylierungsreaktionen, Oxidation von ungesättigten Aliphaten, Baeyer-Villiger Oxidationen, Oxidation von Heterocyclen, Kohlenstoff-Kohlenstoff Dehydrogenierungen, andere Oxidationsreaktionen soll als beispielhaft die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und von aromatischen Methylgruppen zu Aldehyden auch im nachfolgenden Beispiel beschrieben werden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß diese Reaktionen mit der Oxidoreduktase Laccase und einem Mediator wie ABTS (2,2'-Azino-bis(3-ethyl-benzothiazolin-6-sulfonsäure) möglich ist:
T. Rosenau et al.; Synthetic Communications, 26 (2), 315-320, (1996); A. Potthast et al.; J. Org. Chem., (60), S. 4320-4321, (1995).

Das erfindungsmäßige Verfahren hat hauptsächlich gegenüber diesen Verfahren den Vorteil der geringeren Kosten und der besseren Performance v.a. auch bezogen auf die Kosten.

Als eine Komponente des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems wird Enzym, bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor* in einer Konzentration von 0.05 bis 100 IU pro 10 mmolar Substrat, bevorzugt 0.05 bis 50 IU pro 10 mmolar Substrat eingesetzt.

Desweiteren wird bevorzugt Peroxidase aus Horseradish in einer Konzentration von 0.5 mg bis 20 mg pro 10 mmolar Substrat, bevorzugt 0.5 mg bis 10 mg Enzym pro 10 mmolar Substrat eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Oxidationsreaktion durch das erfindungsmäßige Multikomponentensystem in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem O₂-Überdruck und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, vorzugsweise pH 3-9, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40-95°C, und einer Substratkonzentration von 5 bis 100 mmolar, bevorzugt bei einer Substratkonzentration von 5 bis 50 mmolar durchgeführt.

Als weiterer Faktor wird als Oxidationsmittel vorzugsweise Luft/O₂ (Laccase) oder H₂O₂ (Peroxidase) (100ige Ware) in einer Konzentration von 0.05 bis 100 mg pro 10 mmolar Substrat vorzugsweise 0.05 bis 30 mg pro 10 mmolar Substrat zugesetzt.

Als weiterer Faktor werden Mediatoren in Ein- oder Mehrzahl, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 100 mg pro 10 mmolar Substrat, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 30 mg pro 10 mmolar Substrat eingesetzt.

Als weiterer Faktor werden Comediatoren in einer Konzentration von 0.005 bis 10 mg pro 10 mmolar Substrat, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 3 mg pro 10 mmolar Substrat eingesetzt.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 9 (Oxidation von Benzylalkoholen zu Aldehyden)

In einem 250 ml Reaktionsgefäß werden zu 50 ml 0.1 molarem Acetatpuffer pH 4.5 folgende Komponenten gegeben:

- 1) p-Methoxybenzylalkohol in 30 ml THF (im Gesamtvolumen 20 mmolar),
- 2) 20 IU Laccase aus *Trametes versicolor*,
- 3) 5 mg Hexanohydroxamsäure (Mediator),
- 4) 0.5 mg Glyoxylsäure (Comediator).

Die Reaktion wird gestartet durch Zugabe der Enzyms gestartet und für 12 bis 24 Std. fortgeführt, (Luft: 20 l/Std). Es werden dann 0.5 ml Reaktionslösung entnommen mit CH₂Cl₂ extrahiert und der Gehalt an p-Methoxybenzaldehyd mittels GC oder GCMS bestimmt.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Beispiel 10 (Oxidation von aromatischen Methylgruppen zu Aldehyden)

In einem 250 ml Reaktionsgefäß werden zu 50 ml 0.1 molarem Acetatpuffer pH 4.5 folgende Komponenten gegeben: 5

- 1) Toluol in 30 ml THF (im Gesamtvolumen 20 mmolar),
- 2) 20 IU Laccase aus *Trametes versicolor*,
- 3) 5 mg Hexanohydroxamsäure (Mediator),
- 4) 0.5 mg Glyoxylsäure (Comediator). 10

Die Reaktion wird durch Zugabe des Enzyms gestartet für 12 bis 24 Std. fortgeführt, (Luft: 20 l/Std.).
Es werden dann 0.5 ml Reaktionslösung entnommen mit CH_2Cl_2 extrahiert und der Gehalt an Benzaldehyd mittels GC oder GCMS bestimmt.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. 15

Beispiel 11 (Oxidation von Benzylalkoholen zu Aldehyden)

In einem 250 ml Reaktionsgefäß werden zu 50 ml 0.1 molarem Acetatpuffer pH 4.5 folgende Komponenten gegeben: 20

- 1) Toluol in 30 ml THF (im Gesamtvolumen 20 mmolar),
- 2) 1 mg Peroxidase (Horseradish),
- 3) 5 mg Hexanohydroxamsäure (Mediator),
- 4) 0.5 mg Glyoxylsäure (Comediator). 25

Die Reaktion wird durch Zugabe von 12.5 mg H_2O_2 (30%ige Ware) gestartet für 12 bis 24 Std. fortgeführt.
Es werden dann 0.5 ml Reaktionslösung entnommen mit CH_2Cl_2 extrahiert und der Gehalt an Benzaldehyd mittels GC oder GCMS bestimmt.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. 30

Tabelle 3

Substrat	Oxidiertes Substrat	% Umsatz
p-Methoxy- benzylalkohol (Laccase/Med./Comed.)	p-Methoxybenzaldehyd	98
p-Methoxy- benzylalkohol (ABTS/Laccase)	p-Methoxybenzaldehyd	90
Toluol (Laccase/Med./Comed.)	Benzaldehyd	98
Toluol (ABTS/Laccase)	Benzaldehyd	92
p-Methoxy- benzylalkohol (Peroxidase/Med.Comed.)	p-Methoxybenzaldehyd	96

V) Einsatz bei der Kohleverflüssigung

In den letzten Jahren wurde der Einsatz von Weißfäulepilzen bei der Verflüssigung von Braun- und Steinkohle untersucht und die generelle Möglichkeit bestätigt. Die Patentanmeldungen WO 94/29510 und WO 96/18770 haben ebenfalls die generelle Möglichkeit des Einsatzes von pilzfreen Systemen mittels Oxidoreduktasen und speziellen Mediatoren aufgezeigt. 65

Überraschenderweise konnte auch für das erfindungsmäßige Multikomponentensystem dessen Einsetzbarkeit zum "Verflüssigen" des ligninähnlichen dreidimensionalen Netzwerks von polycyclischen, aromatischen Ringsystemen von Braun- oder Steinkohle nachgewiesen werden.

Als eine Komponente des erfindungsmäßigen Multikomponentensystems wird Enzym, bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor*, in einer Konzentration von 0.005 bis 10 IU pro g atro gemahlener Braunkohle, bevorzugt 0.005 IU bis 5 IU Enzym-pro g Kohle eingesetzt.

Desweiteren wird bevorzugt Peroxidase aus Horseradish in einer Konzentration von 0.05 mg bis 50 mg pro g. Braunkohle, bevorzugt 0.05 mg bis 20 mg Enzym pro g Braunkohle eingesetzt.

Vorzugsweise wird Behandlung der Kohle durch das erfindungsmäßige Multikomponentensystem in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem O₂-Überdruck und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, vorzugsweise pH 3–9, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40–95°C, und einer Stoffdichte von 0,5 bis 40% durchgeführt.

Ein für den Einsatz von Enzymen ungewöhnlicher und überraschender Befund ist, daß beim Einsatz des erfindungsgemäßen Multikomponentensystems eine Steigerung der Stoffdichte eine erhebliche Steigerung der Performance ermöglicht.

Aus ökonomischen Gründen bevorzugt wird ein erfindungsgemäßes Verfahren bei Stoffdichten von 4 bis 35%, besonders bevorzugt 4 bis 15% durchgeführt.

Als weiterer Faktor wird als Oxidationsmittel vorzugsweise Luft/O₂ (Laccase) oder H₂O₂ (Peroxidase) in einer Konzentration von 0.05 bis 100 mg pro g Kohle (100%ige Ware), vorzugsweise 0.05 bis 50 mg pro g Kohle zugesetzt.

Als weiterer Faktor werden Mediatoren in Ein- oder Mehrzahl, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 100 mg pro g Kohle, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 50 mg pro g Kohle eingesetzt.

Als weiterer Faktor werden Comediatoren in einer Konzentration von 0.005 bis 10 mg pro g Kohle, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 5 mg pro g Kohle eingesetzt.

Die Erfindung ist im folgenden Beispiel näher erläutert:

Beispiel 12

Enzymatische Kohleverflüssigung

5 g atro Braunkohle oder Steinkohle (Partikelgröße ca. 200 bis 500 µ) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 5 mg N-Hydroxyphthalimid (Mediator), 0.5 mg Rhodanin (Comediator) und 12.5 mg H₂O₂ (30%ige Ware) pro g Kohle unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit Schwefelsäure und/oder Natronlauge so eingestellt, daß nach Zugabe der Kohle und des Enzyms pH 8 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit 1 mg Peroxidase (Horseradish) versetzt.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 45 ml aufgefüllt. Nach Zugabe der Kohle wird für 2 min gemixt.

Danach wird der Stoff in ein auf 45°C vorgeheiztes Reaktionsgefäß gegeben und unter Normaldruck für 1–4 Stunden inkubiert.

Danach wird die entsprechend Konsistenz-veränderte Kohle aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

Patentansprüche

1. Erweitertes Multikomponentensystem zur Verwendung beim Einsatz a) zur Behandlung von v.a. Holzstoffabwässern der Papierindustrie und b) Abwässer anderer Industriezweige, beim Einsatz bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen, beim Einsatz als enzymatisches Deinksystem und Farbstoffentfärbesystem (Bleichsystem/"colour stripping"-System) von Altpapier, beim Einsatz als Oxidationssystem bei der organischen Synthese und beim Einsatz bei der Kohleverflüssigung enthaltend:

a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,

b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,

c) ggf. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,

d) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole),

e) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine,

f) ggf. mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe,

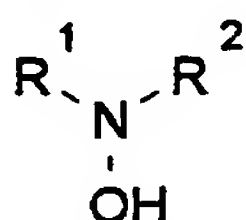
g) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenolether und/oder Olefine(Alkene),

h) ggf. mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der oben genannten Mediatoren des NO-, NOH-, HRN-OH-Typs, der Hydrazide, Urazole, Hydantoine, Oxokohlenstoffe oder kationradikalbildende Substanzen des Phenothiazintyps, des Phenoxazintyps oder des (R=N-N=R)-Typs (z. B. ABTS) oder von arylsubstituierten Alkoholen (Nichtphenole) wie z. B. Veratrylalkohol, oder Phenolabkömmlinge wie p-Hydroxycinnamic acid, 2,4-Dichlorphenol, p-Hydroxybenzol-Sulfonat, Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxy-benzaldehyd), p-Hydroxybenzoesäure, 5-Amino-2-Hydroxy-benzoesäure (5-Aminosalicylsäure) oder Radikalkation-

verbindungen nach "Wurster" oder Radikalanionen,

i) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten NO-/NOH-/NRH-OH-Mediators.

2. Multikomponentensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu diesen Stoffen phenolische Verbindungen und/oder nicht-phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthält. 5
3. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationskatalysator ein oder mehrere Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1.-1.97 enthält.
4. Multikomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Oxidoreduktasen, welche Sauerstoff, Peroxide oder Chinone als Elektronenakzeptor verwenden, enthält.
5. Multikomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidoreduktase Laccase (1.10.3.2.) enthält. 10
6. Multikomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidoreduktase Peroxidasen, z. B. Horseradish, bakterielle u. a., Ligninperoxidasen, Manganperoxidasen enthält.
7. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi und N,N'-Dioxi-Verbindungen, Hydroxamsäurederivate in Ein- oder Mehrkomponentensystemen enthält. 15
8. Multikomponentensystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige Verbindungen Hydroxylamine der allgemeinen Formel (I)



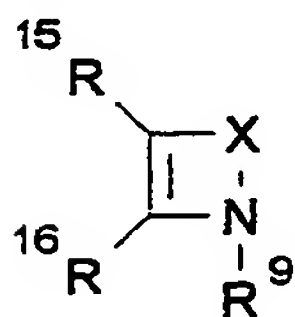
(I)

enthält, wobei die Substituenten R¹ und R², die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: 30

Wasserstoff, C₁-C₁₂-alkyl-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, deren C₁-C₁₂-alkyl-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl- unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R³ substituiert sein können, wobei der Rest R³ eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

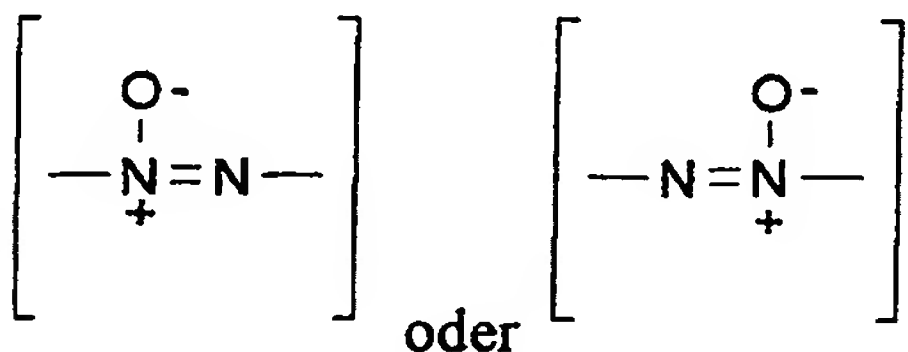
Wasserstoff, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R³ unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, C₁-C₃-alkyl-, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können, wobei die Reste R¹ und R² gemeinsam eine Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen darstellt: (-CHR⁴-)_n, (CR⁴=CH-)_m und wobei R⁴ ein Substituent ist, der wie R³ definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 und in eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt. 40

9. Multikomponentensystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO- NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Substanzen der allgemeinen Formel (II)



(II)

enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N-N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (CR¹¹=CR¹²-)_p 55



und p gleich 1 oder 2 ist,

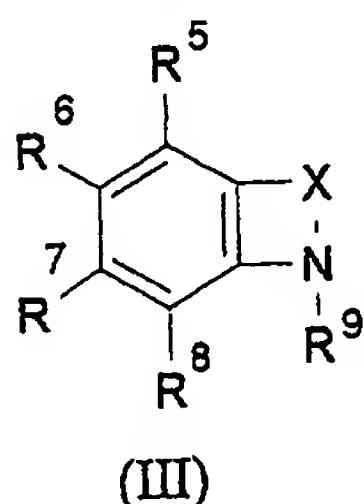
wobei die Reste R⁹ bis R¹²-, R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, sulfono-, Ester und Salze davon, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester, und wobei die 65

amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy- substituiert sein können, und wobei die Reste R^{15} und R^{16} eine gemeinsame Gruppe -G- bilden können und -G- dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-)$ oder $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$, wobei die Reste R^5 bis R^8 gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können:

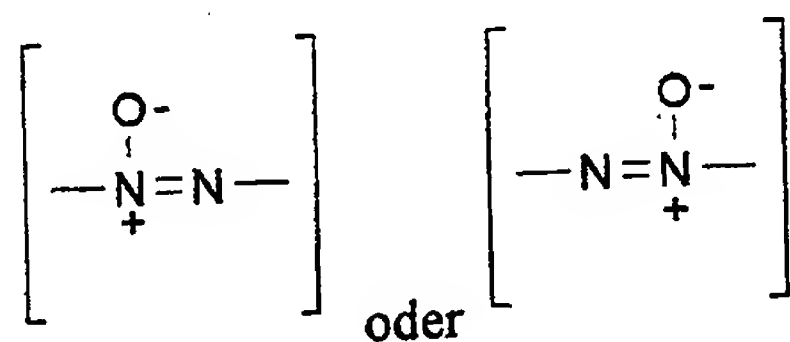
Wasserstoff, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, sulfono-, Ester und Salze davon, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy- substituiert sein können, wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein können, wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, sowie deren Ester und Salze, wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R^{18} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein können, wobei der Rest R^{19} eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

Wasserstoff, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-.

10. Multikomponentensystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



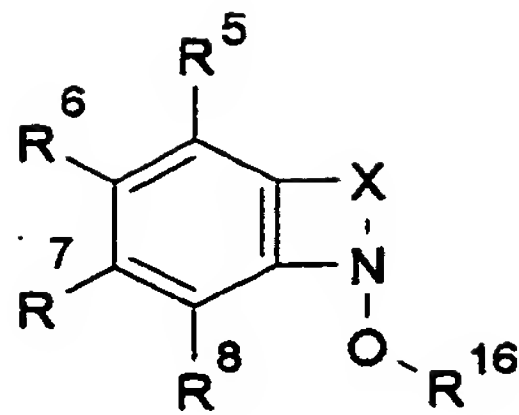
enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10}-)$, $(-CR^{10}=N-)_p$, $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$



und p gleich 1 oder 2 ist, wobei die Reste R^1 bis R^{12} gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, sulfono-, Ester und Salze davon, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester, wobei deren amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy- substituiert sein können, und wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl-, aryl- C_1 - C_6 -alkyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^{12} unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{13} substituiert sein können, wobei der Rest R^{13} eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

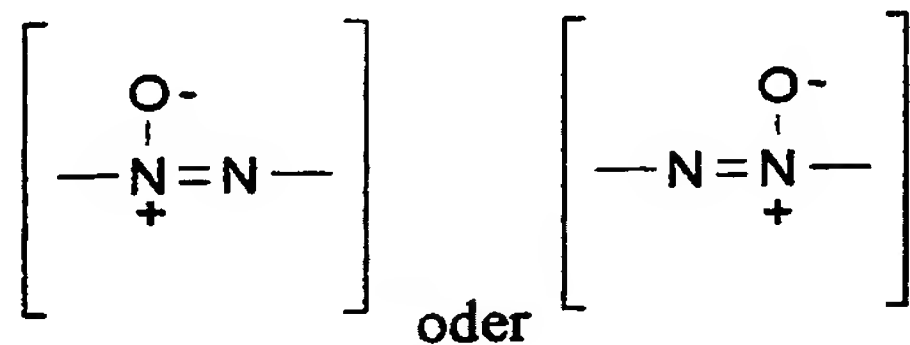
Wasserstoff, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, sulfono-, sulfeno-, sulfino-, und Ester und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R^{13} unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R^{14} substituiert sein können und wobei R^{14} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-.

11. Multikomponentensystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige Verbindungen der allgemeinen Formel IV



(IV)

enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10}-)_p$, $(-CR^{10}=N-)_p$, $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$,

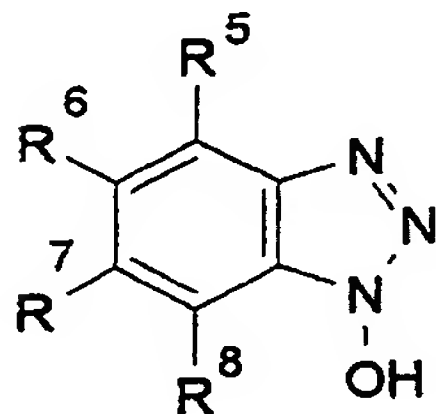


oder

und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei für die Reste R^5 bis R^8 und R^{10} bis R^{12} das obengesagte gilt und R^{16} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -alkyl-, C_1 - C_{10} -carbonyl-, deren C_1 - C_{10} -alkyl- und C_1 - C_{10} -carbonyl- unsubstituiert oder mit einem Rest R^{17} , der wie R^3 definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

12. Multikomponentensystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige Verbindungen 1-Hydroxybenzotriazol und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides, sowie deren Ester und Salze nach der Formel (V)



(V)

enthält, wobei die Reste R^1 bis R^8 gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können:

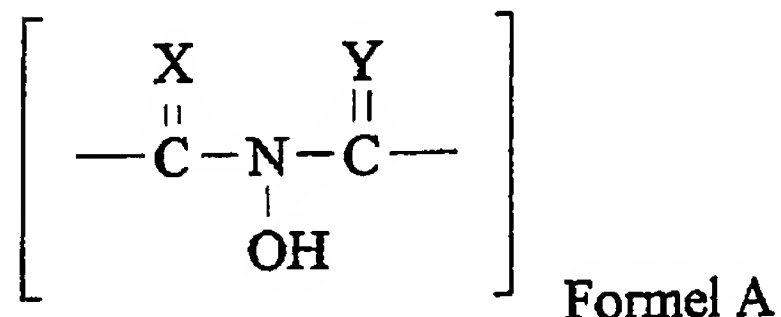
Wasserstoff, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, sulfono-, Ester und Salze davon, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy- substituiert sein können, wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein können, wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen-, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, sulfono-, sulfeno-, sulfino-, sowie deren Ester und Salze, wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R^{18} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein können, wobei der Rest R eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy-, formyl-, carboxy-, sowie deren Salze und Ester, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-.

13. Multikomponentensystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH oder HRN-OH-haltige Verbindungen solche von Azolen enthält.

14. Multikomponentensystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige Verbindungen solche von kondensierten Heterocyclen, die eine Triazolo- oder Tetrazoloeinheit enthalten, wie [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine, [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine, [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline, [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]quinoline, [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine, [1,2,3]Tri-

zolo[4,5-b]pyrazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-f]Triazolo, [1,5-b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazine, Tetrazolo[1,5-a]pyridine, Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-a]quinoline, Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-b]pyridazine, Tetrazolo[1,5-b]quinoline, Tetrazolo[5,1-a]phthalazine, Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-a]quinazoline, Tetrazolo[1,5-c]quinazoline, Tetrazolo[1,5-a]pyrazine, Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline, Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine, Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine.

15. Multikomponentensystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren (Komponente c) NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige Verbindungen aus der Gruppe der cyclischen N-Hydroxyverbindungen mit mindestens einem ggf. substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit der in Formel A genannten Struktur ausgewählt werden,

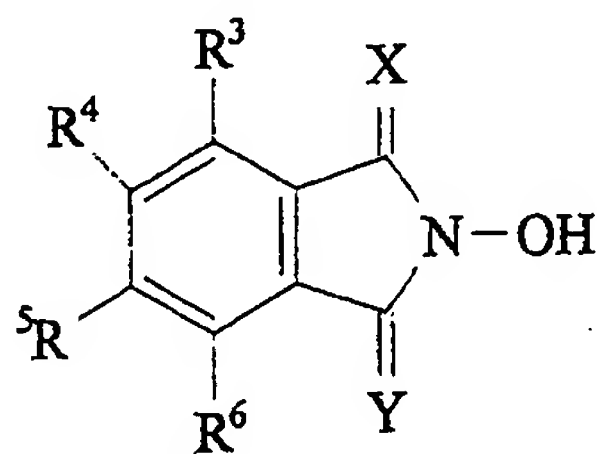


sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X und Y, gleich oder verschieden sind, und O, S, oder NR bedeuten, wobei

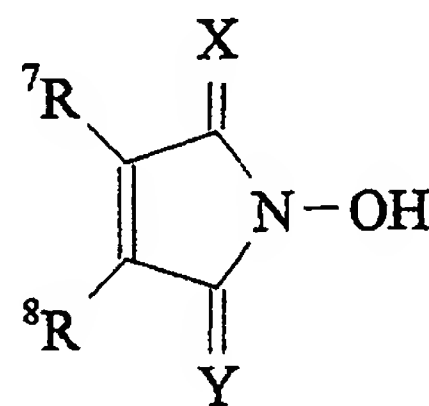
R¹ Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₅-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet, wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R² substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R² ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R² gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest bedeutet.

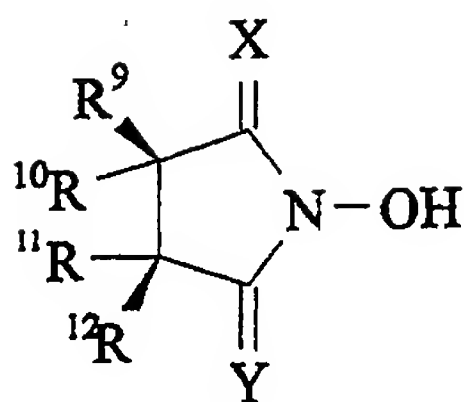
16. Multikomponentensystem gemäß Anspruch 7 oder 15 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator (Komponente c) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel VI, VII, VIII oder IX eingesetzt wird



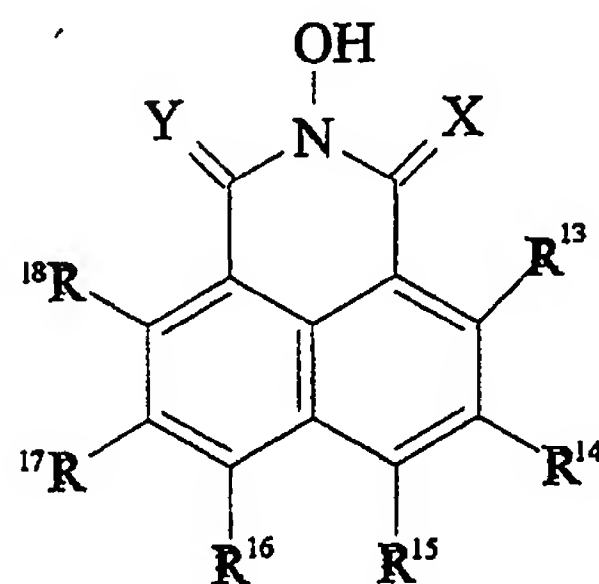
VI



VII



VIII

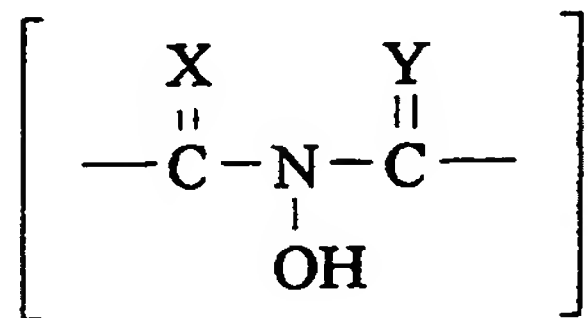


IX

wobei X, Y, die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R³-R¹⁸ gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests oder die für R¹ genannte Bedeutung haben,

wobei R^9 und R^{10} bzw. R^{11} und R^{12} nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und ggf. je zwei der Substituenten R^3-R^6 , R^7-R^8 , R^9-R^{12} , $R^{13}-R^{18}$ zu einem Ring - B- verknüpft sein können, wobei B- eine der folgenden Bedeutungen hat:

$(-CH=CH)_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-CH=CH-CH=N-$ oder



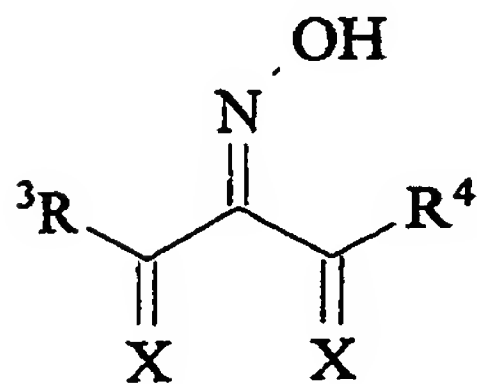
Formel A

und wobei ggf. die Reste R^9-R^{12} auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -Q- verbunden sein können, wobei -Q- gleich oder verschieden sein kann und folgende Bedeutungen haben kann: -O-, -S-, CH^2 -, $-CR^{19}=CR^{20}-$,

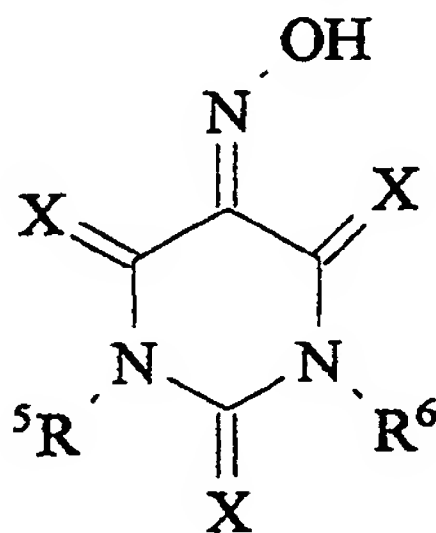
wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^3 haben.

17. Multikomponentensystem gemäß Anspruch 7, 15, 16 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator mindestens eine Substanz, ausgewählt aus der Gruppe der N-Hydroxyphthalimide, ggf. substituierte N-Hydroxyphthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimide, ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimide, ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimide, ggf. substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate eingesetzt werden.

18. Multikomponentenbleichsystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren (Komponente c) Oxime der allgemeinen Formel X oder XI eingesetzt werden,



X



XI

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X gleich oder verschieden ist und O, S oder NRW bedeuten, wobei R^1 Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1-C_5 -alkyl, C_1-C_{12} -Alkyl-, C_1-C_5 -Alkoxy-, C_1-C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1-C_6 -Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet, wobei Carbomyl-, Sulfamoyl- Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^2 substituiert sein können und die Aryl- C_1-C_5 -alkyl-, C_1-C_{12} -Alkyl-, C_1-C_5 -Alkoxy-, C_1-C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1-C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^2 gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1-C_5 -Alkyl-, C_1-C_5 -Alkoxyrest bedeutet und

die Reste R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R^1 genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring $(-CR^7R^8)_n$ mit n gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sind und

R^5 und R^6 die für R^1 genannten Bedeutungen haben und

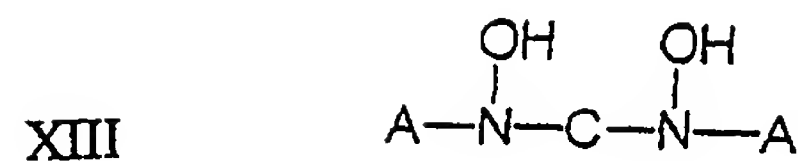
R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten oder die für R^1 genannten Bedeutungen haben.

19. Multikomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 7 oder 18 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Verbindungen der allgemeinen Formel (X) bei denen X O oder S bedeutet und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben, eingesetzt werden.

20. Multikomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 7, 18 oder 19 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden der allgemeinen Formel XI eingesetzt werden.

21. Multikomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 7, 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) oder dessen Ester oder Salze eingesetzt werden.

22. Multikomponentensystem gemäß Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ausgewählt ist aus der Gruppe der N-Aryl-N-Hydroxy-Amide der allgemeinen Formel XII, XIII und XIV,



sowie deren Salze, Ether und Ester, wobei

A einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest und

D zweibindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest bedeutet und

wobei diese Aromaten durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^1 ausgewählt aus der Gruppe Halogen-, hydroxy-, formyl-, cyano-, carbamoyl-, carboxy-Rest, Ester oder Salz des carboxy-Rests, sulfono-Rest, Ester oder Salz des sulfono-Rests, sulfamoyl-, nitro-, nitroso-, amino-, phenyl-, aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_5 -alkoxy-, C_1 - C_{10} -carbonyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy-Rest, Ester oder Salz des phosphonooxy-Rests substituiert sein können und

wobei carbamoyl-, sulfamoyl-, amino- und phenyl-este unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^2 substituiert sein können und die aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_5 -alkoxy-, C_1 - C_{10} -carbonyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^2 gleich oder verschieden ist und hydroxy-, formyl-, cyano-, carbamoyl-, carboxy-Rest, Ester oder Salz des carboxy-Rests, carbamoyl-, sulfono-, sulfamoyl-, nitro-, nitroso-, amino-, phenyl-, C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_5 -alkoxy-, C_1 - C_5 -alkylcarbonyl-Rest bedeutet und

je zwei Reste R^1 oder R^2 paarweise über eine Brücke $[-CR^3R^4-]_m$ mit m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Carboxyrest, Ester oder Salz des carboxy-Rests, phenyl-, C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_5 -alkoxy-, C_1 - C_5 -alkylcarbonyl-Rest bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^3R^4-]$ durch Sauerstoff, Schwefel oder einem ggf. mit eine C_1 - C_5 -alkyl-Rest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^3R^4-]$ durch eine Gruppe $[-CR^3=CR^4-]$ ersetzt sein können und

B in amidischer Form vorliegender einbindiger Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe Carbonsäure mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphorsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure, Diester der Phosphorsäure bedeutet und

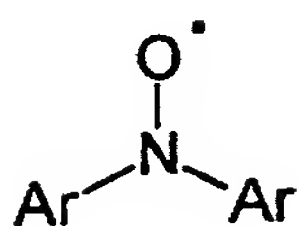
C in amidischer Form vorliegender zweibindiger Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe Mono- und Dicarbonsäuren mit bis zu 20 Atomen, Kohlensäuren, Sulfonsäuren, Phosphorsäuren, Phosphorsäuren, Monoester der Phosphorsäure bedeutet.

23. Multikomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 7 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator (Komponente c) ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen N-Hydroxyacetanilid, N-Hydroxypivaloylanilid, N-Hydroxyacrylanilid, N-Hydroxy-benzoylanilid, N-Hydroxy-methyl-sulfonylanilid, N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbam, N-Hydroxy-3-oxo-butyrylanilid, N-Hydroxy-4-cyanoacetanilid, N-Hydroxy-4-methoxyacetanilid, N-Hydroxyphenacetin, N-Hydroxy-2,3-dimethylacetanilid, N-Hydroxy-2-methylacetanilid, N-Hydroxy-4-methylacetanilid, 1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on, N,N'-Dihydroxy-N,N'-diacetyl-1,3-phenylendiamin, N,N'-Dihydroxy-bernsteinsäuredianilid, N,N'-Dihydroxy-maleinsäure-dianilid, N,N'-Dihydroxyoxalsäuredianilid, N,N'-Dihydroxyphosphorsäuredianilid, N-Acetoxyacetanilid, N-Hydroxymethyloxalylanilid, N-Hydroxymaleinsäuremonoanilid.

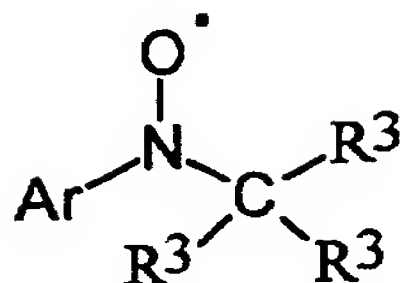
24. Multikomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 7, 22 oder 23 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator N-Hydroxyacetanilid eingesetzt wird.

25. Multikomponentensystem gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator (Komponente c) ausgewählt ist aus der Gruppe der stabilen Nitroxylradikale (Nitroxide) der allgemeinen Formel XV, XVI, XVII,

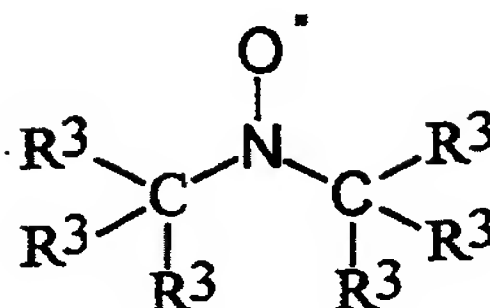
XV



XVI



XVII



wobei

Ar einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest bedeutet und

wobei diese Aromaten durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^1 ausgewählt aus der Gruppe Halogen-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests substituiert sein können und wobei

Phenyl-, Carbamoyl- und Sulfamoylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^2 substituiert sein können, der Aminorest ein oder zweifach mit R^2 substituiert sein kann und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei R^2 ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest bedeutet und

wobei Rest R^3 ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphono-oxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeuten

und wobei R^3 im Fall bicyclischer stabiler Nitroxylradikale (Formel XVII) auch Wasserstoff bedeuten kann und wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^4 substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^4 ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^4 gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest bedeutet und

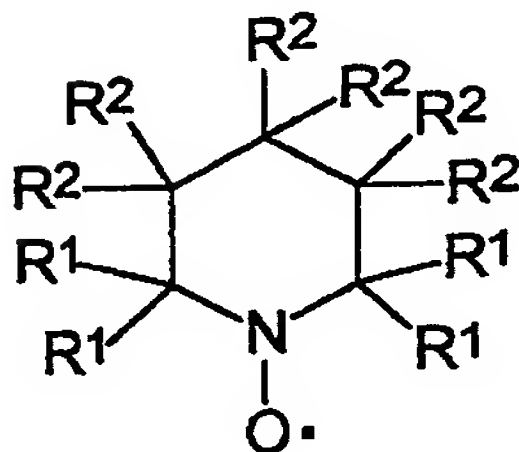
je zwei Reste R^3 oder R^4 paarweise über eine Brücke $[-CR^5R^6-]_m$ mit m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Phenyl-, Benzoyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest bedeuten und

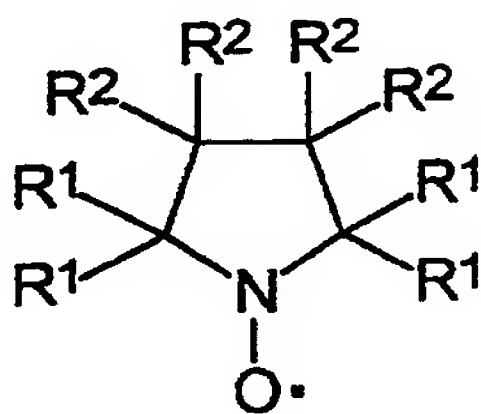
eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^5R^6-]$ durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit C_1 - C_5 -Alkyl-substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^5R^6-]$ durch eine Gruppe $[-CR^5=CR^6-]$, $[-CR^5=N-]$ oder $[-CR^5=N(O)-]$ ersetzt sein können.

26. Multikomponentensystem gemäß Anspruch 7 und 25 dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ausgewählt ist aus der Gruppe der stabilen Nitroxy-Radikale (Nitroxide) der allgemeinen Formel XVII a und XVII b,

XVII a



XVII b



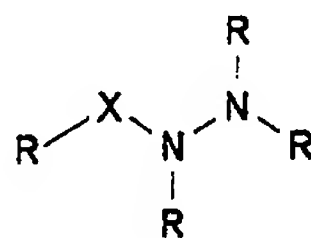
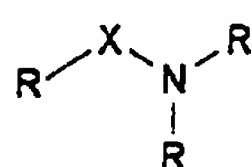
wobei

R^1 gleich oder verschieden ist und Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl- bedeutet und

Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^3 substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^3 ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei R^3 ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfonyl-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest bedeutet und R^2 ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Wasserstoff-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonylrest, Ester oder Salz des Sulfonylrests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet und wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^3 substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^3 ein- oder mehrfach substituiert sein können und eine $[-CR^2R^2-]$ -Gruppe durch Sauerstoff, einen ggf. mit C_1 - C_5 -Alkyl- substituierten Iminorest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine ggf. mit R^3 mono- oder disubstituierte Vinyliderrfunktion ersetzt sein kann und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^2R^2-]$ durch eine Gruppe $[-CR^2=CR^2-]$ oder $[-CR^2=N-]$ oder $[-CR^2=N(O)-]$ ersetzt sein können.

27. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Mediatoren ausgewählt aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder z. B. Urazole und Imide wie z. B. Hydantoine der allgemeinen Formel XVIII a (Amide) und XVIII b (Hydrazide) eingesetzt werden,



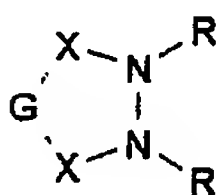
Formel XVIII a

Formel XVIII b

wobei X für $C=O$ oder $O=S=O$ steht. (Carbonsäure- oder Sulfonsäureamide).

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppen (Carbonsäure- bzw. Sulfonsäure-reste) darstellen.

28. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 bis 7, 27, dadurch gekennzeichnet, daß Mediatoren ausgewählt aus der Gruppe der cyclische Hydrazide der allgemeinen Formel XVIII c eingesetzt werden,



Formel XVIII c

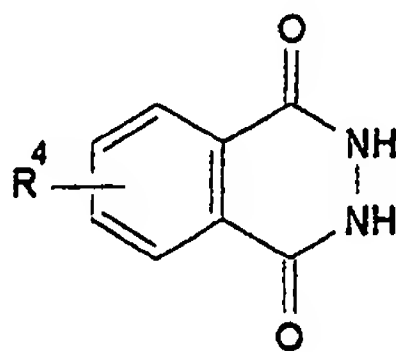
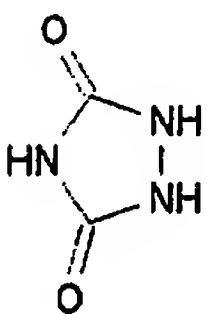
wobei X für $C=O$ oder $O=S=O$ steht (cyclische Hydrazide von Dicarbonsäuren oder Disulfonsäuren).

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppen darstellen.

G steht für folgende Atome oder Atomgruppen: CH_2 , CH_2-CH_2 , CHR^1-CHR^1 , $CH=CH$, $CR^2=CR^2$, NH , NR^3 , $C=O$, ortho- C_6H_4 (ortho substituiertes Phenylrest), ortho $C_{10}H_6$ (ortho substituiertes Naphthylrest),

wobei die Reste R^1 bis R^3 gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl- oder Acylreste darstellen können.

29. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 7, 27, 28, dadurch gekennzeichnet, daß Mediatoren ausgewählt aus der Gruppe der Urazole (Formel XVIII d) und Phthalhydrazide (Formel XVIII e) eingesetzt werden,



Formel XVIII d

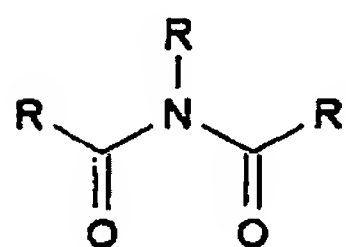
Formel XVIII e

wobei R^4 gleich Wasserstoff-, Alkyl-, Alkoxy-, Carboxy-, Nitro- oder Amino- sein kann.

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl- oder Acylreste darstellen.

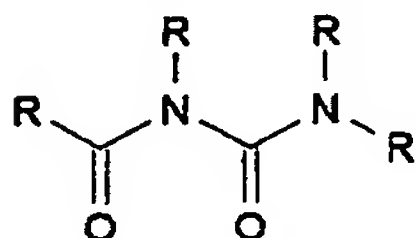
30. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren mit Vorzug Verbindungen wie Maleic hydrazide, 2-Nitrobenzhydrazide, p-Toluensulphonylhydrazide, Nicotinic hydrazide, Isonicotinic acid hydrazide, 4,4'-Oxydibenzenesulfonylhydrazide, Benzoic hydrazide, Phthalhydrazide, 3-Aminophthal hydrazide, 1-Naphthoic hydrazide, 3-Hydroxy-2-naphthoic hydrazide, Hydroxybenzhydrazide, Oxamic hydrazide, Oxalyl dihydrazide, Terephthalic dihydrazide, Isophthalic dihydrazide, L-Tyrosine hydrazide, Oxalic-bis(benzylidenehydrazide), Salicyliden salicylhydrazide, Thiophene-2-carbonic acid hydrazide, Furan-2-carbonic acid hydrazide, 5-Amino-5-hydroxypyrazole, 2,3-Dihydro-1,4-phthalazindion, 7-Nitroindazole, 1,2-Dihydropyrazin-3,6-dion, 4-Phenylurazol, 1-Phenylurazol, 4-Methylurazol, 4-tert.-Butylurazol und Urazol eingesetzt werden.

31. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 27, dadurch gekennzeichnet, daß Mediatoren aus der Gruppe der Imide der allgemeinen Formel XIX, XIX a bzw. cyclische Imide der allgemeinen Formel XIX b eingesetzt werden.



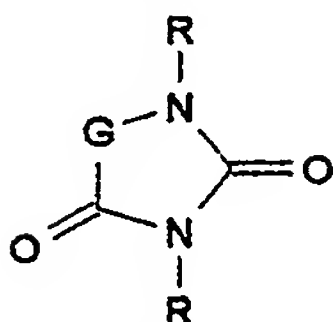
Formel XIX

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Aminogruppen darstellen.



Formel XIX a

Die Reste R können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Aminogruppen darstellen.



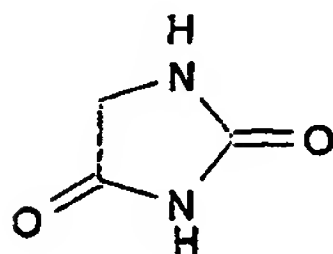
(XIX b)

Die Reste R können gleich oder ungleich und unabhängig voneinander sein, Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Aminogruppen darstellen und wobei die Gruppe G eine der folgenden Atome oder Atomgruppen darstellt:

CH_2 , CHR^1 , CR^1R^2 , $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CR}^3=\text{CR}^4$, NH , NR^5 , $\text{C}=\text{O}$, O ,

wobei R^1 bis R^5 gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Carboxy-.

32. Multikomponentensystem nach einem der beiden Ansprüche 1 bis 7, 27, 31, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren Derivate des Hydantoins (Formel XIX c) eingesetzt werden.



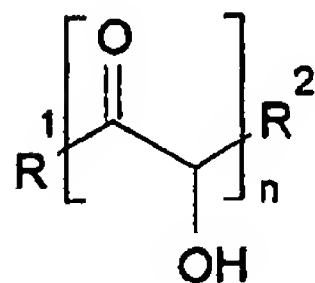
XIX c

33. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 27, 31, 32, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren Verbindungen wie:

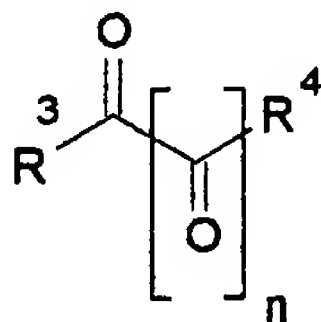
Diethyl-5-hydantoyl-phosphonate, 5-Methyl-5-phenyl-hydantoin, Hydantoyl-5-essigsäure, 1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin eingesetzt werden.

34. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe der allgemeinen Formeln XX a, b, c und d eingesetzt werden, wie α -Hydroxycarbonylverbindungen der allg. Formel XX a, α -Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel XX b, β -Hydroxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel XX c, sowie β -Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel XX d,

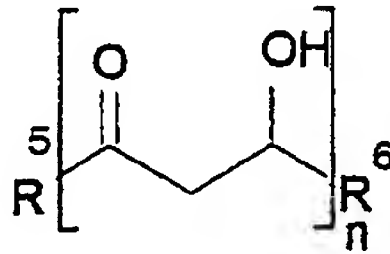
XX a



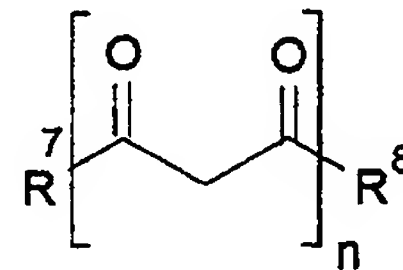
XX b



XX c

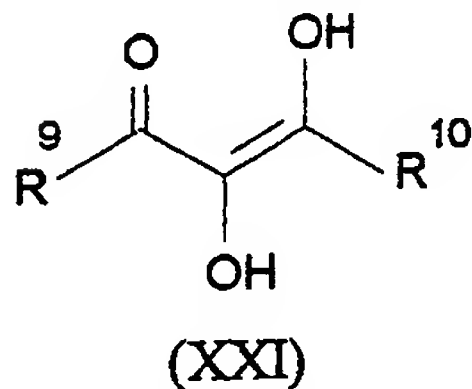


XX d



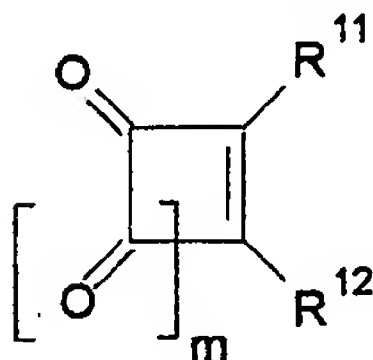
wobei die Reste R^1 bis R^8 unabhängig voneinander jeweils eine der folgenden Atome oder Atomgruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, Hydroxy, Oxo, Formyl, Thioxy, Mercapto, Alkylthio, Sulfeno, Sulfino, Sulfo, Sulfamoyl, Amino, Imino, Amido, Amidino, Hydroxycarbamoyl, Hydroximino, Nitroso, Nitro, Hydrazono und wobei die Reste R^1 und R^2 ; R^3 und R^4 ; R^5 und R^6 ; R^7 und R^8 eine gemeinsame Gruppe bilden können und wobei $n \geq 1$ ist.

35. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 34, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxokohlenstoffverbindungen Verbindungen der allgemeinen Formel XXI, offenkettige Verbindungen mit Doppelbindung (Enole) eingesetzt werden,



wobei die Reste R^9 bis R^{10} unabhängig voneinander jeweils eine der folgenden Atome oder Atomgruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, Hydroxy, Oxo, Formyl, Thioxy, Mercapto, Alkylthio, Sulfeno, Sulfino, Sulfo, Sulfamoyl, Amino, Imino, Amido, Amidino, Hydroxycarbamoyl, Hydroximino, Nitroso, Nitro, Hydrazono und wobei die Reste R^9 und R^{10} eine gemeinsame Gruppe bilden können.

36. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 34, 35, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren solche der allgemeinen Struktur XXII: cyclische Verbindungen, Reste nicht OH, Derivate der Quadratsäure, OH-Gruppe derivatisiert, eingesetzt werden,

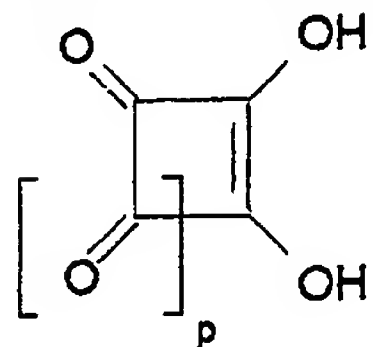


XXII

wobei die Reste R^{11} bis R^{12} unabhängig voneinander jeweils eine der folgenden Atome oder Atomgruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, Hydroxy, Oxo, Formyl, Thioxy, Mercapto, Alkylthio, Sulfeno, Sulfino, Sulfo, Sulfamoyl, Amino, Imino, Amido, Amidino, Hydroxycarbamoyl, Hydroximino, Nitroso, Nitro, Hydrazono und $m \geq 0$ ist.

37. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 34 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren Verbindungen aus der Gruppe der cyclischen Oxokohlenstoffe der allgemeinen Formel XXIII (allgemeine Summenformel:

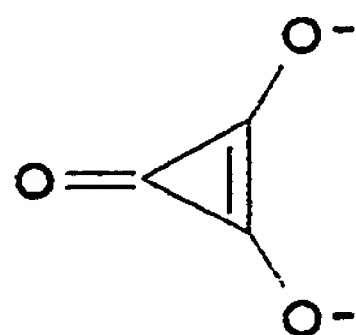
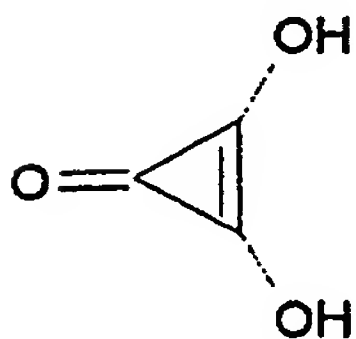
$H_2C_xO_x$ sowie deren Dianionen der allgemeinen Formel $C_xO_x^{2-}$ wobei $x \geq 3$ ist) eingesetzt werden ($p > 0$).



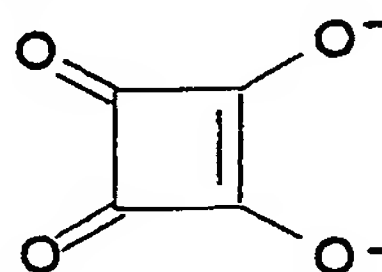
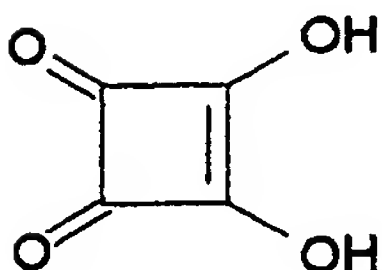
$p \geq 0$.

38. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 34 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren Dreiecksäure, Quadratsäure, Krokonsäure und Rhodizonsäure der nachstehenden Formeln eingesetzt werden.

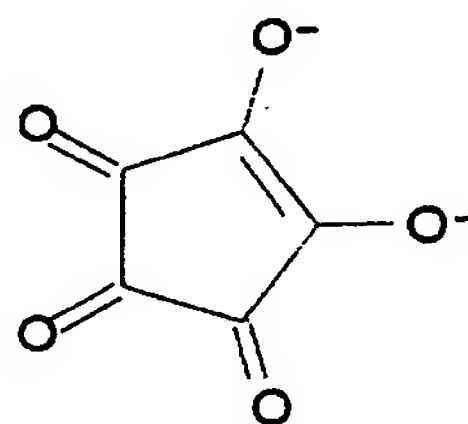
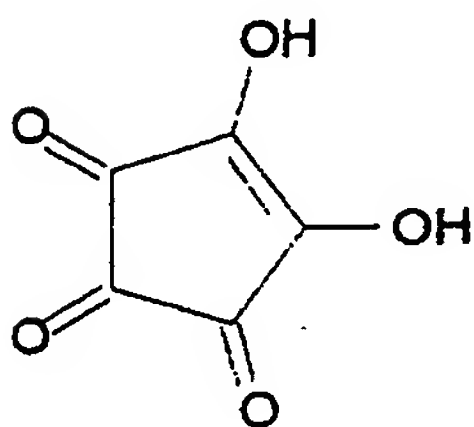
Dreiecksäure



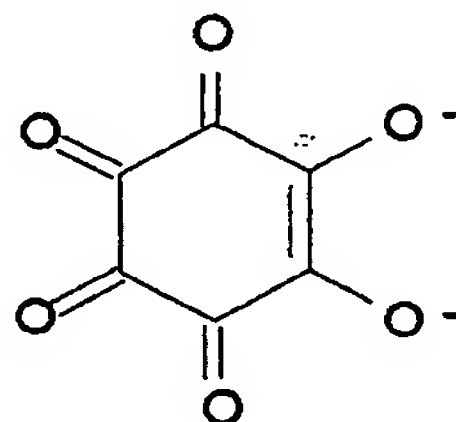
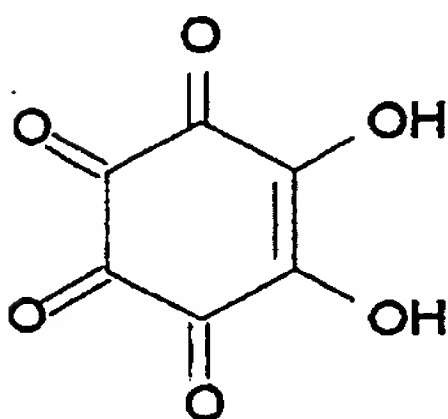
Quadratsäure



Krokonsäure



Rhodizonsäure



39. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß als Comediatoren (Komponente g) beispielsweise aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole wie 2,3-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol, Ethylenglykolmonophenylether, 2-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol, Olefine (Alkene), wie z. B. 2-Alkylphenol, 2-Allyl-6-methylphenol, Allylbenzol, 3,4-Dimethoxy-propenybenzol, p-Methoxystyrol, 1-Allylimidazol, 1-Vinylimidazol, Styrol, Stilben, Allylphenylether, Zimtsäurebenzylester, Zimtsäuremethylester, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol, 4-tert-Benzoesäurevinylester, Squalen, Benzoinallylether, Cyclohexen, Dihdropyran, N-Benzylzimtsäureanilid eingesetzt werden.

40. Multikomponentensystem nach der Anspruch 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß als Comediatoren (Komponente g) vorzugsweise Phenolether eingesetzt werden, wie z. B. 2,3-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol, Veratrol, Anisol.

41. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß als Comediatoren (Komponente g) Carbonylverbindungen, wie 4-Aminobenzophenon, 4-Acetylbiphenyl Benzophenon, Benzil, Benzophenonhydrazon, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, 3,4-Dimethoxybenzophenon, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Acetylbiphenylhydrazon, Benzophenon-4-carbonsäure, Benzoylacetone, Bis(4,4'-di-

methyldamino)-benzophenon, Benzoin, Benzoinoxim, N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin, 2-Amino-5-chlor-benzophenon, 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, Anthrachinon-2-sulfonsäure, 4-Methylaminobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon-2-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, (S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon, Benzylphenylelessigsäureanilid, N-Benzylbenzanilid, 4,4-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon, 4,4'-Bis-(diacetylamin)-benzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin, Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 3,4-Dihydroxybenzophenon, p-Anissäure, p-Anisaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Vanillinsäure eingesetzt werden.

42. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß als Comedioren geringe Mengen von Mediatorsubstanzen aus der Gruppe der NO-, NOH-, HRNOH-Verbindungen, Amiden wie z. B. Hydraziden und Urazolen, Imiden wie z. B. Hydantoide den jeweiligen Mediatoren aus diesen Gruppen zugesetzt werden.

43. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß als Comedioren geringe Mengen von mit den entsprechenden Enzymen generierten Kationenradikalen aus z. B. ABTS-ähnlichen Verbindungen der allgemeinen Formel $R=N-N=R$, aus Phenothiazinabkömmlingen, aus Phenoxazinabkömmlingen oder von nichtphenolischen arylsubstituierten Alkoholen wie z. B. Veratrylalkohol oder Phenolabkömmlingen wie p-Hydroxycinnamic acid, 2,4-Dichlorphenol, p-Hydroxybenzol-Sulfonat, Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyd), p-Hydroxybenzoesäure, 5-Amino-2-Hydroxy-benzoesäure (5-Aminisalicylsäure) oder Radikalkationen nach "Wurster" oder auch Radikalanionen eingesetzt werden.

44. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 und 39 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß die entsprechenden Comediormengen im Verhältnis zu den entsprechenden Mediatormengen im Bereich von 5000 : 1 mit Vorzug 500 : 1 bis 5 : 1 zugegeben werden.

45. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente i) als freies Amin der NO-, NOH-, HRN-OH-Verbindungen z. B. bei Hydroxybenztriazol, Benztriazol enthält.

46. Multikomponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel z. B. Luft, Sauerstoff Ozon, Peroxide, wie H_2O_2 und organische Peroxide, Persäuren wie Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoessäure, Perchlorsäure, Perverbindungen, wie Perborate, Percarbonate, Persulfate, Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH-Radikal, OOH-Radikal, Superoxid (O_2^-)-Radikal, O^+ - Radikal, Singuletsauerstoff, Ozonid (O_3^-), Dioxygenyl-Kation (O_2^+), Dioxirane, Dioxitane oder Fremy Radikale enthält.

47. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 und 46, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel Sauerstoff enthält, der durch H_2O_2 + Katalase oder andere Systeme in situ generiert wird oder H_2O_2 aus GOD + Glucose oder andere Systeme in situ generiert wird.

48. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidoreduktasen solche von Weißfäulepilzen, anderen Pilzen, Bakterien, Tieren oder Pflanzen stammen ende Enzyme, die aus natürlichem oder gentechnisch veränderten Organismen gewonnen werden, enthält.

49. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 48, dadurch gekennzeichnet, daß es als Katalysatoren modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prothetische Gruppen oder Mimicsubstanzen, vorzugsweise Häm- oder Hämgruppen enthaltende Verbindungen oder Komplexe, bzw. Kupfer- oder Kupfergruppen enthaltende Verbindungen oder Komplexe enthält.

50. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 49, dadurch gekennzeichnet, daß es kationenbildende Metallsalze enthält.

51. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 und 50, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ti^{3+} , Ce^{4+} , Mg^{2+} und Al^{3+} sind.

52. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 51, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthält.

53. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 52, dadurch gekennzeichnet, daß es als Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildete oder in einer Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide und als Proteine Gelantine, Albumin enthält.

54. Multikomponentensystem nach Anspruch 1 bis 53, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusätze Einfachzucker, Oligomierzucker, Aminosäuren, Polyethylenglykole, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane enthält.

55. Verfahren nach Anspruch 1-54, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem zur Behandlung von Papierfabrikationsabwasser (Schleiferei-Abwasser, TMP-Abwasser) und von Abwässern anderer, Industriezweige, wie Zellstoffabwasser und Textilfabrikationsabwasser u. a. eingesetzt wird.

56. Verfahren nach Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des erfindungsmäßigen Multikomponentensystem in einem pH-Bereich von pH 2 bis 11, vorzugsweise pH 3 bis 6, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem O_2 -Überdruck (bis 2 bar) durchgeführt wird.

57. Verfahren nach Anspruch 55 und 56, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Laccase aus Trametes versicolor in einer Konzentration von 5 bis 500 IU pro Liter Abwasser, bevorzugt 5 bis 100 IU pro Liter Abwasser eingesetzt wird.

58. Verfahren nach Anspruch: 55 bis 57, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Peroxidase, z. B. aus Horseradish in einer Konzentration von 0.05 bis 20 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt 0.05 bis 10 mg pro Liter Abwasser eingesetzt wird.

59. Verfahren nach Anspruch 55 bis 58, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel im erfindungsmäßigen

Multikomponentensystem bei Laccase Luft und/oder Sauerstoff bei Normaldruck oder leichtem Überdruck (bis 2 bar), bei Peroxidase vorzugsweise H_2O_2 in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro Liter Abwasser (100%ige Ware), vorzugsweise 0.05 bis 50 mg pro Liter Abwasser zugesetzt wird.

60. Verfahren nach Anspruch 55 bis 59, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Mediatoren in ein oder Mehrzahl in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 50 mg pro Liter Abwasser eingesetzt werden. 5

61. Verfahren nach Anspruch 55 bis 60, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Comediatoren in einer Konzentration von 0.005 bis 20 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 5 mg pro Liter Abwasser eingesetzt werden.

62. Verfahren nach Anspruch 55 bis 61, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysatoren im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem v. a. phenolische Substanzen, bzw. Polycyclen mit mehreren oxidierbaren Hydroxylgruppen eingesetzt werden. 10

63. Verfahren nach Anspruch 55 bis 62, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysatoren im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem mit Vorzug folgende Verbindungen eingesetzt werden:

Alizarin, 5-Amino-2-hydroxy-benzoesäure, 3-Aminophenol, Brenzkatechin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Chinalizarin, 4-Chlor-1-naphthol, Coniferylalkohol, 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid, 3,5-Dichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,6-Diisopropylphenol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzhydrazin, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxydiphenyl-methan, 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazol, 5-Indanol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Isopropyl-3-methylphenol, 5-Isopropyl-2-methylphenol, 4-Isopropylphenol, Laurylgallat, 2-Naphthol, 4-Nonylphenol, 3-(Pentadecyl)-phenol, 2-Propylphenol, 4-Propylphenol, Purpurin, Pyrogallol, 4-(1,1,3,3-Tetra-methylbutyl)-phenyl, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 3,4,5-Trimethylphenol, 6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd, 1-Naphthol, Nordihydroguaiarsäure, Octylgallat, Silibinin, 3,4,6-Trihydroxybenzoesäureoctylester, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Ethoxyquin, 1-Aminoanthraquinon, 2-Amino-5-chlorobenzophenon, 4-Aminodiphenyl-amin, 7-Amino-4-hydroxy-2-naphthalensulfonsäure, 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol, Benzanthron, Trioctyltrimellitat, trans-Chalcon, Bis-(4-amino-phenyl)-aminsulfat, 2,2'-Ethylidenbis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2-Bis-(2,6-dibrom-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bismarck Brown Y, 1-Bromonaphthalen, 4-Butylanilin, 2-tert.-butyl-5-methylphenol, 1-Chloroanthrachinon, 2-Chloroanthrachinon, Triallyl-1,3,5-benzotricarboxylat, 1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Pentaerythrityltriacrylat, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, trans,cis-Cycloododeca-1,5,9-trien, Pentaerythritoltetrabenzooat, 4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dichlorophenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dibromphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2-(2,6-dibrom-phenoxy)ethanol, 2,2'Etylidenbis-4,6-di-tert.-butylphenol, 3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl, 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl, Syringaldazin, 4,4'-Dimethoxytriphenylmethan, Di-sec. Butylphenol. 20 25 30 35

Weiterhin besonders bevorzugt sind Stoffe, die mehrere Hydroxylgruppen besitzen wie:

Ellagsäure, Gallussäure, Gallein, Gallangin, Myo-Inositol, Morin, Nitransilsäure, Phenolphthalein, Purpurin, Purpurrogallin, Quinizarin, Chrysazin, Quercitin, Quinhydrin, Chloranilsäure, Carmin, Rhodizonsäure, Croconsäure, Melliticsäure, Hematoxin, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Pyrogallol Red, 1-Nitrophenolglucitol, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 5,8-Dihydro-1,4-naphthochinon, Hexaoxocyclohexanoctahydrat 5,7-Dihydroxyflavanon, 3',4'-Dihydroxy-flavanon, Glyoxalhydrat, 1,3,5-Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanursäure, Chinalizarin, 2,4,5-Trihydroxybenzamin. 40

64. Verfahren nach Anspruch 63, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysator im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Purogallin in einer Konzentration von 0.005 bis 200 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 50 mg pro Liter Abwasser eingesetzt wird. 45

65. Verfahren nach Anspruch 1 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem zur Entfärbung von Abwässern mit Vorzug aus der Textilindustrie und/oder Zellstoffindustrie eingesetzt wird.

66. Verfahren nach Anspruch 65, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des erfindungsmäßigen Multikomponentensystem in einem pH-Bereich von pH 2 bis 11, vorzugsweise pH 3 bis 6, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem O_2 -Überdruck (bis 2 bar) durchgeführt wird. 50

67. Verfahren nach Anspruch 65 und 66, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Laccase aus Trametes versicolor in einer Konzentration von 0.001 bis 1 U/ml Abwasser, bevorzugt 0.001 bis 0.1 U/ml Abwasser eingesetzt wird. 55

68. Verfahren nach Anspruch 65 bis 67, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Peroxidase z. B. Horseradish in einer Konzentration von 0.002 bis 1 U/ml Abwasser bevorzugt in einer Konzentration von 0.002 bis 0.5 U/ml Abwasser eingesetzt wird.

69. Verfahren nach Anspruch 65 bis 68, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem vorzugsweise Luft und/oder Sauerstoff bei Normaldruck oder leichtem Überdruck (bis 2 bar) bei Laccase, bzw. H_2O_2 in einer Konzentration von 0.05×10^{-3} bis 200×10^{-3} mg/ml Abwasser (100%ige Ware), vorzugsweise 0.05 bis 50×10^{-3} mg/ml Abwasser (Peroxidase) eingesetzt wird. 60

70. Verfahren nach Anspruch 65 bis 69, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Mediatoren in Ein- oder Mehrzahl in einer Konzentration von 0.1 bis 50 μ mol/l Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.1 bis 20 μ mol/l Abwasser eingesetzt werden. 65

71. Verfahren nach Anspruch 65 bis 70, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Comediatoren in einer Konzentration von 0.005 bis 2 μ mol/l Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration

von 0.005 bis 1 µmol/l Abwasser eingesetzt werden.

72. Verfahren nach Anspruch 1 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem zur Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und zur Herstellung von Holzverbundstoffen eingesetzt wird.

73. Verfahren nach Anspruch 72, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des erfindungsmäßigen Multikomponentensystem in einem pH-Bereich von pH 2 bis 11, vorzugsweise pH 3 bis 6, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem O₂-Überdruck (bis 2 bar) durchgeführt wird.

74. Verfahren nach Anspruch 72 und 73, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor* in einer Konzentration von 5 bis 500 IU pro Liter Abwasser, bevorzugt 5 bis 100 IU pro Liter Abwasser eingesetzt wird.

75. Verfahren nach Anspruch 72 bis 74, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Peroxidase, z. B. aus Horseradish oder aus Pilzen, z. B. *Fusarium spec.*, *Arthromyces spec.*, *Arthromyces ramosus*, *Humicola spec.*, *Coprinus spec.*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Rhizopus spec.*, *Mucor spec.*, Bakterien, z. B. *Streptomyces spec.*, *Bacillus spec.*, *Streptococcus spec.*, *Pseudomonas spec.*, etc. in einer Konzentration von im Falle von z. B. Peroxidase aus Horseradish von 0.05 bis 20 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt 0.05 bis 10 mg pro Liter Abwasser eingesetzt wird.

76. Verfahren nach Anspruch 72 bis 75, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bei Laccase Luft und/oder Sauerstoff bei Normaldruck oder leichtem Überdruck (bis 2 bar) bei Peroxidase vorzugsweise H₂O₂ in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro Liter Abwasser (100%ige Ware), vorzugsweise 0.05 bis 50 mg pro Liter Abwasser zugesetzt wird.

77. Verfahren nach Anspruch 72 bis 76, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Mediatoren in ein oder Mehrzahl in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 50 mg pro Liter Abwasser eingesetzt werden.

78. Verfahren nach Anspruch 72 bis 77, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Comediatoren in einer Konzentration von 0.005 bis 20 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 5 mg pro Liter Abwasser eingesetzt werden.

79. Verfahren nach Anspruch 72 bis 78, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysatoren im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem v. a. phenolische Substanzen, bzw. Polycyclen mit mehreren oxidierbaren Hydroxylgruppen eingesetzt werden.

80. Verfahren nach Anspruch 79, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysatoren im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem mit Vorzug folgende Verbindungen eingesetzt werden:

Alizarin, 5-Amino-2-hydroxy-benzoesäure, 3-Aminophenol, Brenzkatechin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Chinalizarin, 4-Chlor-1-naphthol, Coniferylalkohol, 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid, 3,5-Dichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,6-Diisopropylphenol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzhydrazin, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxydiphenyl-methan, 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazol, 5-Indanol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Isopropyl-3-methylphenol, 5-Isopropyl-2-methylphenol, 4-Isopropylphenol, Laurylgallat, 2-Naphthol, 4-Nonylphenol, 3-(Pentadecyl)-phenol, 2-Propylphenol, 4-Propylphenol, Purpurin, Pyrogallol, 4-(1,1,3,3-Tetra-methylbutyl)-phenyl, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 3,4,5-Trimethylphenol, 6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd, 1-Naphthol, Nordihydroguaiarsäure, Octylgallat, Silibinin, 3,4,6-Trihydroxybenzoesäureoctylester, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Ethoxyquin, 1-Aminoanthraquinon, 2-Amino-5-chlorobenzophenon, 4-Aminodiphenyl-amin, 7-Amino-4-hydroxy-2-naphthalensulfonsäure, 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol, Benzanthron, Trioctyltrimellitat, trans-Chalcon, Bis-(4-amino-phenyl)-aminsulfat, 2,2'-Ethyldienbis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2-Bis-(2,6-dibrom-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bismarck Brown Y, 1-Bromonaphthalen, 4-Butylanilin, 2-tert.-butyl-5-methylphenol, 1-Chloroanthrachinon, 2-Chloroanthrachinon, Triallyl-1,3,5-benzoltricarboxylat, 1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Pentaerythrityltriacrylat, 1,2,4-Trivinylcyohexan, trans,cis-Cyclooctadeca-1,5,9-trien, Pentaerythritoltetrabenzoat, 4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dichlorophenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dibromphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2-(2,6-dibrom-phenoxy)ethanol, 2,2'Ethyldienbis-4,6-di-tert.-butylphenol, 3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl, 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl, Syringaldazin, 4,4'-Dimethoxytriphenylmethan, Di-sec. Butylphenol.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Stoffe, die mehrere Hydroxylgruppen besitzen wie:

Ellagsäure, Gallussäure, Gallein, Gallangin, Myo-Inositol, Morin, Nitranilsäure, Phenolphthalein, Purpurin, Purpurgallin, Quinizarin, Chrysazin, Quercitin, Quinhydrin, Chloranilsäure, Carmin, Rhodizonsäure, Croconsäure, Mellitidsäure, Hematoxin, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Pyrogallol Red, 1-Nitrophloroglucinol, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, Hexaoxocyclohexanoctahydrat, 5,7-Dihydroxyflavanon, 3',4'-Dihydroxy-flavanon, Glyoxalhydrat, 1,3,5-Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanursäure, Chinalizarin, 2,4,5-Trihydroxybenzamin.

81. Verfahren nach Anspruch 79 und 80, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysator im erfindungsmäßigen Enzym-Komponenten-System bevorzugt Pyrogallin in einer Konzentration von 0.005 bis 200 mg pro Liter Abwasser, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 50 mg pro Liter Abwasser eingesetzt wird.

82. Verfahren nach Anspruch 1 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem zur enzymatischen Druckfarbentfernung beim Deinken von Altpapier und bei der Entfärbung (Bleiche) von gefärbtem Altpapier eingesetzt wird.

83. Verfahren nach Anspruch 82, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des erfindungsmäßigen Multikomponentensystem in einem pH-Bereich von pH 7 bis 11, vorzugsweise pH 7 bis 9, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck oder bei leichtem Überdruck (maximal 2 bar) durchgeführt wird.
84. Verfahren nach Anspruch 82 und 83, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor* in einer Konzentration von 5 bis 5000 IU pro Liter Abwasser, bevorzugt 5 bis 1000 IU pro kg Altpapier eingesetzt wird. 5
85. Verfahren nach Anspruch 82 bis 84, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Peroxidase, z. B. aus Horseradish oder aus Pilzen, z. B. *Fusarium spec.*, *Arthromyces spec.*, *Arthromyces ramosus*, *Humicola spec.*, *Coprinus spec.*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Rhizopus spec.*, *Mucor spec.*, Bakterien, z. B. *Streptomyces spec.*, *Bacillus spec.*, *Streptococcus spec.*, *Pseudomonas spec.*, etc. in einer Konzentration von im Falle von z. B. Peroxidase aus Horseradish von 0.1 bis 20 mg pro kg Altpapier, bevorzugt 0.1 bis 10 mg pro kg Altpapier eingesetzt wird. 10
86. Verfahren nach Anspruch 82 bis 85, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bei Laccase Luft und/oder Sauerstoff bei Normaldruck oder leichtem Überdruck (bis 2 bar) bei Peroxidase vorzugsweise H₂O₂ in einer Konzentration von 5 bis 5000 mg pro kg Altpapier (100%ige Ware), vorzugsweise 5 bis 1000 mg pro kg Altpapier zugesetzt wird. 15
87. Verfahren nach Anspruch 82 bis 86, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Mediatoren in ein oder Mehrzahl in einer Konzentration von 5 bis 2000 mg pro kg Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 500 mg pro kg Altpapier eingesetzt werden. 20
88. Verfahren nach Anspruch 82 bis 87, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Comediatoren in einer Konzentration von 0.5 bis 200 mg pro kg Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 0.5 bis 50 mg pro kg Altpapier eingesetzt werden.
89. Verfahren nach Anspruch 82 bis 88, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem v.a. phenolische Substanzen, bzw. Polycyclen mit mehreren oxidierbaren Hydroxylgruppen zur Veränderung des pH-Optimums der Druckfarbablösereaktion und Beeinflussung des Altpapierfaser-Quellverhaltens eingesetzt werden, wie: 25
- Alizarin, 5-Amino-2-hydroxy-benzoesäure, 3-Aminophenol, Brenzkatechin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Chinalizarin, 4-Chlor-1-naphthol, Coniferylalkohol, 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid, 3,5-Dichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,6-Diisopropylphenol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzhydrazin, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxydiphenyl-methan, 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazol, 5-Indanol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Isopropyl-3-methylphenol, 5-Isopropyl-2-methylphenol, 4-Isopropylphenol, Laurylgallat, 2-Naphthol, 4-Nonylphenol, 3-(Pentadecyl)-phenol, 2-Propylphenol, 4-Propylphenol, Purpurin, Pyrogallol, 4-(1,1,3,3-Tetra-methylbutyl)-phenyl, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 3,4,5-Trimethylphenol, 6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd, 1-Naphthol, Nordihydroguaiarsäure, Octylgallat, Silibinin, 3,4,6-Trihydroxybenzoesäureoctylester, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Ethoxyquin, 1-Aminoanthraquinon, 2-Amino-5-chlorobenzophenon, 4-Aminodiphenyl-amin, 7-Amino-hydroxy-2-naphthalen-sulfonsäure, 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol, Benzanthron, Trioctyltrimellitat, trans-Chalcon, Bis-(4-amino-phenyl)-aminsulfat, 2,2'-Ethylidenbis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2-Bis-(2,6-dibrom-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bismarck Brown Y, 1-Bromonaphthalen, 4-Butylanilin, 2-tert.-butyl-5-methylphenol, 1-Chloroanthrachinon, 2-Chloroanthrachinon, Triallyl-1,3,5-benzotricarboxylat, 1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Pentaerythrityltriacylat, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, trans,cis-Cycloododeca-1,5,9-trien, Pentaerythritoltetrabenzoat, 4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dichlorophenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dibromphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2-(2,6-dibrom-phenoxy)ethanol, 2,2'Etylidenbis-4,6-di-tert.-butylphenol), 3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl, 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl, Syringaldazin, 4,4'-Dimethoxytriphenylmethan, Di-sec. Butylphenol. 30
- Weiterhin besonders bevorzugt sind Stoffe, die mehrere Hydroxylgruppen besitzen wie: 35
- Ellagsäure, Gallussäure, Gallein, Gallangin, Myo-Inositol, Morin, Nitransilsäure, Phenolphthalein, Purpurin, Purpurrogallin, Quinizarin, Chrysazin, Quercitin, Quinhydrin, Chloranilsäure, Carmin, Rhodizonsäure, Croconsäure, Melliticsäure, Hematoxilin, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Pyrogallol Red, 1-Nitrophloroglucinol, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, Hexaoxocyclohexanoctahydrat, 5,7-Dihydroxyflavanon, 3',4'-Dihydroxy-flavanon, Glyoxalhydrat, 1,3,5-Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanursäure, Chinalizarin, 2,4,5-Trihydroxybenzamin. 40
90. Verfahren nach Anspruch 89, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem als phenolische Substanz, bzw. Polycyclus mit mehreren oxidierbaren Hydroxylgruppen zur Veränderung des pH-Optimums der Druckfarbablösereaktion und Beeinflussung des Altpapierfaser-Quellverhaltens mit Vorzug z. B. Bisphenol A in einer Konzentration von 1 bis 2000 mg pro kg lutro Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 1 bis 500 mg pro kg Altpapier eingesetzt wird. 45
91. Verfahren nach Anspruch 82 bis 90, dadurch gekennzeichnet, daß zum erfindungsmäßigen Enzym-Komponentensystem Reduktionsmittel, wie: 50
- Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thiolverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Glutathion mit Vorzug Natrium-Bisulfit und/oder Natrium-Dithionit in einer Konzentration von 0.1 bis 1000 mg pro kg lutro Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 0.1 bis 200 mg pro kg Altpapier zugesetzt werden. 55
92. Verfahren nach Anspruch 82 bis 91, dadurch gekennzeichnet, daß zum erfindungsmäßigen Enzym-Komponentensystem 60

ten-System zur Sammlung der Druckfarbpartikel und zur Schaumerzeugung bei der Flotation handelsübliche Sammler, bevorzugt Incopur-Typen, z. B. Incopur RSGA in einer Konzentration von 1 bis 5000 mg pro kg luto Altpapier, bevorzugt von 1 bis 1000 mg pro kg Altpapier zugesetzt werden.

93. Verfahren nach Anspruch 82 bis 92, dadurch gekennzeichnet, daß zum erfindungsmäßigen Enzym-Komponenten-System weitere Enzyme wie Cellulasen und/oder Hemicellulasen wie Xylanase und/oder Mannanase und/oder Pektinasen und/oder andere Oxidoreduktasen als Laccase und/oder Peroxidase und/oder Lipasen zugegeben werden.

94. Verfahren nach Anspruch 1 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem bei der Entfärbung (Bleiche) von gefärbtem Altpapier eingesetzt wird.

95. Verfahren nach Anspruch 94, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des erfindungsmäßigen Multikomponentensystem in einem pH-Bereich von pH 7 bis 11, vorzugsweise pH 7 bis 9, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck oder bei leichtem Überdruck (maximal 2 bar) durchgeführt wird.

96. Verfahren nach Anspruch 94 und 95, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor* in einer Konzentration von 5 bis 5000 IU pro kg Altpapier, bevorzugt 5 bis 1000 IU pro kg Altpapier eingesetzt wird.

97. Verfahren nach Anspruch 94 bis 96, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Peroxidase, z. B. aus Horseradish oder aus Pilzen, z. B. *Fusarium spec.*, *Arthromyces spec.*, *Arthromyces ramosus*, *Humicola spec.*, *Coprinus spec.*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Rhizopus spec.*, *Mucor spec.*, Bakterien, z. B. *Streptomyces spec.*, *Bacillus spec.*, *Streptococcus spec.*, *Pseudomonas spec.*, etc. in einer Konzentration von im Falle von z. B. Peroxidase aus Horseradish von 0.1 bis 20 mg pro kg Altpapier, bevorzugt 0.1 bis 10 mg pro kg Altpapier eingesetzt wird.

98. Verfahren nach Anspruch 94 bis 97, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bei Laccase Luft und/oder Sauerstoff bei Normaldruck oder leichtem Überdruck (bis 2 bar) bei Peroxidase vorzugsweise H_2O_2 in einer Konzentration von 5 bis 5000 mg pro kg Altpapier (100%ige Ware), vorzugsweise 5 bis 1000 mg pro kg Altpapier zugesetzt wird.

99. Verfahren nach Anspruch 94 bis 98, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Mediatoren in ein oder Mehrzahl in einer Konzentration von 5 bis 2000 mg pro kg Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 500 mg pro kg Altpapier eingesetzt werden.

100. Verfahren nach Anspruch 94 bis 99, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Comediatores in einer Konzentration von 0.5 bis 200 mg pro kg Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 0.5 bis 50 mg pro kg Altpapier eingesetzt werden.

101. Verfahren nach Anspruch 94 bis 100, dadurch gekennzeichnet, daß zum erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Reduktionsmittel, wie:

Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thiolverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Glutathion mit Vorzug Natrium-Bisulfit und/oder Natrium-Dithionit in einer Konzentration von 0.1 bis 1000 mg pro kg luto Altpapier, bevorzugt in einer Konzentration von 0.1 bis 200 mg pro kg Altpapier zugesetzt werden und Polyphenole zugesetzt werden.

102. Verfahren nach Anspruch 94 bis 101, dadurch gekennzeichnet, daß zum erfindungsmäßigen Multikomponentensystem weitere Enzyme wie Cellulasen und/oder Hemicellulasen wie Xylanase und/oder Mannanase und/oder Pektinasen und/oder andere Oxidoreduktasen als Laccase und/oder Peroxidase und/oder Lipasen zugegeben werden.

103. Verfahren nach Anspruch 1 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsmäßige Multikomponentensystem als Oxidationssystem in der organischen Synthese eingesetzt wird.

104. Verfahren nach Anspruch 103, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des erfindungsmäßigen Multikomponentensystem in einem pH-Bereich von pH 2 bis 11, vorzugsweise pH 3 bis 9, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem Überdruck (bis 2 bar) durchgeführt wird.

105. Verfahren nach Anspruch 103 und 104, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor* in einer Konzentration von 0.05 bis 100 IU 10 mmolar Substrat, bevorzugt 0.05 bis 50 IU pro 10 mmolar Substrat eingesetzt wird.

106. Verfahren nach Anspruch 103 bis 105, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Peroxidase, z. B. aus Horseradish in einer Konzentration von von 0.01 bis 20 mg pro 10 mmolar Substrat, bevorzugt 0.01 bis 10 mg 10 mmolar Substrat eingesetzt wird.

107. Verfahren nach Anspruch 103 bis 106, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bei Laccase Luft und/oder Sauerstoff bei Normaldruck oder leichtem Überdruck (bis 2 bar) bei Peroxidase vorzugsweise H_2O_2 in einer Konzentration von 0.05 bis 100 mg pro 10 mmolar Substrat (100%ige Ware), vorzugsweise 0.05 bis 30 mg pro 10 mmolar Substrat zugesetzt wird.

108. Verfahren nach Anspruch 103 bis 107, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Mediatoren in ein oder Mehrzahl in einer Konzentration von 0.05 bis 100 mg pro 10 mmolar Substrat, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 30 mg pro 10 mmolar Substrat eingesetzt werden.

109. Verfahren nach Anspruch 103 bis 108, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Comediatores in einer Konzentration von 0.005 bis 10 mg pro 10 mmolar Substrat, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 3 mg pro 10 mmolar Substrat eingesetzt werden.

110. Verfahren nach Anspruch 103 bis 109, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsreaktionen für das erfindungsmäßige Multikomponentensystem z. B. folgende ausgeführt werden:

- 1) Hydroxylierungsreaktionen
 - a) Synthese von Alkoholen,
 - b) Hydroxylierung von Steroiden,
 - c) Hydroxylierung von Terpenen,
 - d) Hydroxylierung von Benzolen,
 - e) Hydroxylierung von Alkanen,
 - f) Hydroxylierung von aromatischen Verbindungen,
 - g) Hydroxylierung von Doppelbindungen,
 - h) Hydroxylierung von unaktivierten Methylgruppen,
 - i) Dihydroxylierung von aromatischen Verbindungen.
- 2) Oxidation von ungesättigten Aliphaten
 - a) Herstellung von Epoxiden,
 - b) Herstellung von Verbindungen über Epoxierung,
 - c) Herstellung von Arenoxiden,
 - d) Herstellung von Phenolen,
 - e) Herstellung von cis Dihydrodiolen.
- 3) Baeyer-Villiger Oxidationen
 - a) Baeyer-Villiger Conversion von Steroiden.
- 4) Oxidation von Heterocyclen
 - a) Transformation von organischen Sulfiden,
 - b) Oxidation von Schwefelverbindungen,
 - c) Oxidation von Stickstoffverbindungen (Bildung von N-Oxiden etc.),
 - d) Oxidation von anderen Heteroatomen.
- 5) Kohlenstoff-Kohlenstoff Dehydrogenierungen
 - a) Dehydrogenierung von Steroiden.
- 6) Andere Oxidationsreaktionen
 - a) Oxidation von Alkoholen und Aldehyden,
 - b) Oxidation von aromatischen Methylgruppen zu Aldehyden,
 - c) Oxidative Kupplung von Phenolen,
 - d) Oxidativer Abbau von Alkylketten (β -Oxidation etc.),
 - e) Bildung von Peroxiden oder Peroxyverbindungen,
 - f) Initiierung von Radikalkettenreaktionen.
111. Verfahren nach Anspruch 103 bis 110, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate für Oxidationsreaktionen für das erfindungsmäßige Enzym-Komponenten-System z. B. aromatische Alkohole oder aromatische Methylverbindungen eingesetzt werden.
112. Verfahren nach Anspruch 1 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsmäßige Enzym-Komponenten-System zur enzymatischen Kohleverflüssigung eingesetzt wird.
113. Verfahren nach Anspruch 112, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des erfindungsmäßigen Multikomponentensystem in einem pH-Bereich von pH 2 bis 11, vorzugsweise pH 3 bis 9, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem Überdruck (bis 2 bar) und einer Stoffdichte von 0.5 bis 40%, vorzugsweise bei einer Stoffdichte von 4 bis 15% durchgeführt wird.
114. Verfahren nach Anspruch 112 und 113, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Laccase aus *Trametes versicolor* in einer Konzentration von 0.05 bis 200 mg pro g Kohle, bevorzugt 0.05 bis 100 mg pro g Kohle eingesetzt wird.
115. Verfahren nach Anspruch 112 bis 114, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bevorzugt Peroxidase, z. B. aus Horseradish in einer Konzentration von 0.01 bis 40 mg pro g Kohle, bevorzugt 0.01 bis 20 mg pro g Kohle eingesetzt wird.
116. Verfahren nach Anspruch 112 bis 115, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem bei Laccase Luft und/oder Sauerstoff bei Normaldruck oder leichtem Überdruck (bis 2 bar) bei Peroxidase vorzugsweise H_2O_2 in einer Konzentration von 0.05 bis 100 mg pro g Kohle (100%ige Ware), vorzugsweise 0.05 bis 50 mg pro g Kohle zugesetzt wird.
117. Verfahren nach Anspruch 112 bis 116, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Mediatoren in ein oder Mehrzahl in einer Konzentration von 0.05 bis 100 mg pro g Kohle, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05 bis 50 mg pro g Kohle eingesetzt werden.
118. Verfahren nach Anspruch 112 bis 117, dadurch gekennzeichnet, daß im erfindungsmäßigen Multikomponentensystem Comediatoren in einer Konzentration von 0.005 bis 10 mg pro g Kohle, bevorzugt in einer Konzentration von 0.005 bis 5 mg pro g Kohle eingesetzt werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Leerseite -